

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Marijo Mlikota

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Električna svojstva polimera

Voditelj rada:

Dr. sc. Mladen Šercer, dipl. ing.

Marijo Mlikota

Zagreb, 2009.

Sadržaj

Popis slika	II
Popis tablica	V
Popis oznaka i mjernih jedinica fizikalnih veličina	VI
Popis oznaka polimernih materijala	VII
1. Uvod	1
2. Električna svojstva polimera	2
2.1. Dielektrično ponašanje polimera	2
2.1.1. <i>Dielektrična konstanta</i>	2
2.1.2. <i>Dielektrički faktor rasipanja</i>	5
2.1.3. <i>Dielektrična polarizacija</i>	8
2.1.4. <i>Kvantitativni odnosi dielektrika</i>	10
2.1.5. <i>Dielektrična konstanta, faktor energije i struktura</i>	13
2.1.6. <i>Električni i toplinski gubitci u dielektriku</i>	19
2.2. Električna provodnost	20
2.2.1. <i>Električni otpor</i>	20
2.2.2. <i>Fizikalni uzrok volumne provodnosti</i>	26
2.3. Problemi kod primjene	30
2.3.1. <i>Električni i toplinski kvar</i>	30
2.3.2. <i>Elektrostatski naboj</i>	41
2.3.3. <i>Elektret</i>	43
2.3.4. <i>Elektromagnetna interferentna zaštita (e. EMI Shielding)</i>	43
3. Zaključak	45
4. Literatura	46

Popis slika

Slika 2.1.	Naboji odvojeni dielektričnim materijalom.....	3
Slika 2.2.	Dielektrična konstanta različitih polimernih materijala u ovisnosti o temperaturi.....	4
Slika 2.3.	Dielektrična konstanta različitih polimernih materijala u ovisnosti o frekvenciji.....	4
Slika 2.4.	Polarizacijski odaziv P u sinusoidnom električnom polju E	5
Slika 2.5.	Ovisnost faktora rasipanja o temperaturi za različite polimerne materijale.....	6
Slika 2.6.	Ovisnost faktora rasipanja o frekvenciji za različite polimerne materijale.....	7
Slika 2.7.	Ovisnost faktora rasipanja o frekvenciji za PTFE.....	7
Slika 2.8.	Proces polarizacije.....	8
Slika 2.9.	Različite vrste polarizacije u ovisnosti o frekvenciji.....	9
Slika 2.10.	Ponavljajuća jedinica polietilena.....	12
Slika 2.11.	(a) Atom bez utjecaja vanjskog električnog polja (b) Elektronski oblak pomaknut pod djelovanjem vanjskog električnog polja (c) Nabijene kondenzatorske ploče odvojene podtlakom (d) Kondenzatorske ploče odvojene dielektrikom.....	14
Slika 2.12.	Molekula vode.....	15
Slika 2.13.	Promjena dielektrične konstante i faktora gubitka s frekvencijom.....	16
Slika 2.14.	Dijagram faktor energije - temperatura za tri različita polarna polimerna materijala.....	18
Slika 2.15.	Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature.....	21
Slika 2.16.	Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature.....	21
Slika 2.17.	Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature.....	22
Slika 2.18.	Specifična otpornost inženjerskih električnih materijala.....	23
Slika 2.19.	Promjene specifične otpornosti s vremenom nekih polimera.....	23
Slika 2.20.	Površinska otpornost nekih polimera u ovisnosti o masenom udjelu punila.....	25

Slika 2.21.	Specifična otpornost poliamida PA6 i PA66 u ovisnosti o udjelu vlage.....	25
Slika 2.22.	Područje provodnosti vodljivih polimera u usporedbi s poznatim materijalima.....	27
Slika 2.23.	Otpornost epoksidne smole ispunjene metalnim prahovima.....	29
Slika 2.24.	Specifična otpornost polipropilena ispunjenog čađom.....	30
Slika 2.25.	Dielektrična snaga različitih polimernih materijala kao funkcija debljine ispitnih uzoraka.....	32
Slika 2.26.	Dielektrična snaga različitih poliamida kao funkcija debljine ispitnih uzoraka.....	32
Slika 2.27.	Dielektrična snaga različitih polimera u ovisnosti o vremenu opterećenja.....	33
Slika 2.28.	Dielektrična snaga polietilena niske gustoće (PE-LD) u ovisnosti o vremenu opterećenja.....	33
Slika 2.29.	Dielektrična snaga različitih polimernih materijala u ovisnosti o vremenu opterećenja.....	34
Slika 2.30.	Tijek opadanja dielektrične snage s vremenom.....	34
Slika 2.31.	Dielektrična snaga PE i poli(oksimetilena) (POM) u ovisnosti o temperaturi.....	35
Slika 2.32.	Dielektrična snaga odabranih polimernih materijala u ovisnosti o temperaturi.....	36
Slika 2.33.	Dielektrična snaga odabranih polimera u ovisnosti o temperaturi.....	36
Slika 2.34.	Dielektrična snaga PF papira, mjerena na različitim frekvencijama, u ovisnosti o temperaturi.....	37
Slika 2.35.	Dielektrična snaga za omekšani PVC, s udjelom različitih omekšavala od 25 %, u ovisnosti o temperaturi.....	37
Slika 2.36.	Dielektrična snaga za omekšani PVC, s udjelom različitih omekšavala od 35 %, u ovisnosti o temperaturi.....	38
Slika 2.37.	Opadanje dielektrične snage PP filmova s povećanjem deformacije	39
Slika 2.38.	Povećanje dielektričnog rasipanja s povećanjem deformacije u PP folijama.....	39
Slika 2.39.	Elektrostatski naboji u polimernim materijalima.....	42

Slika 2.40.	Usporedba vodljivih polimera s ostalim materijalima: (a) Usporedba električne otpornosti metal-polimera s otpornosti metala i polimera (b) Usporedba toplinske otpornosti metal-polimera s ostalim materijalima.....	44
-------------	--	----

Popis tablica

Tablica 2.1.	Relativne dielektrične konstante različitih materijala.....	3
Tablica 2.2.	Dielektrična konstanta i indeks loma različitih polimera.....	11
Tablica 2.3.	Parcijalni molarni lomovi nekih elektronskih grupa.....	12
Tablica 2.4.	Dipolni momenti različitih veza atoma.....	12
Tablica 2.5.	Dielektrična snaga i otpornost različitih polimera.....	40
Tablica 2.6.	Triboelektrična podjela različitih materijala.....	41

Popis oznaka i mjernih jedinica fizikalnih veličina

Oznaka	Mjerna jedinica	Naziv
A	m^3	Površina poprečnog presjeka materijala
C	F	Električni kapacitet
E	V/m	Jakost električnog polja
E_d	kV/mm	Dielektrična snaga
f	Hz	Frekvencija
I	A	Jakost električne struje
k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmannova konstanta
M	mol	Molarna masa
n	1	Indeks loma svjetlosti
N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$	Avogardova konstanta
p	Cm	Stalni dipolni moment
Q	C	Naboj
R	Ω	Električni otpor
R	m^2K/W	Toplinska otpornost
$\sin \delta$	1	Faktor energije
t	s	Vrijeme
$\tan \delta$	1	Dielektrični faktor rasipanja
T	K	Apsolutna temperatura
T_g	K	Staklište
T_m	K	Talište
U	V	Napon
V	V	Razlika potencijala
γ	S	Električna vodljivost
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$	Dielektrična konstanta podtlaka
ϵ_r	C^2/Nm^2	Dielektrična konstanta
ϵ_r''		Dielektrični faktor gubitka
ϵ_v		Dislokacijski udio dielektrične konstante
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	Relativna temperatura
ρ	kg/m^3	Gustoća
ρ	Ωm	Specifična otpornost
ρ_s	Ω	Površinska otpornost

Popis oznaka polimernih materijala

Akronim	Naziv
ABS	Akrlonitril/butadien/stiren
CA	Celulozni acetat
CAB	Celulozni acetobutirat
CP	Celulozni propionat
EP	Epoksidna smola
EVAC	Etilen/vinil-acetat
MF	Melamin-formaldehidna smola
PA	Poliamid
PAN	Poliakrlonitril
PANI	Polianilin
PBT	Poli(buten-tereftalat)
PC	Polikarbonat
PCTFE	Poliklortrifluoretilen
PE	Polietilen
PE-HD	Polietilen visoke gustoće
PE-LD	Polietilen niske gustoće
PEEK	Poli-eter-eter-keton
PET	Poli(etilen-tereftalat)
PF	Fenol-formaldehidna smola
PI	Poliimid
PIB	Poliizobuten
PMMA	Poli(metil-metakrilat)
POM	Poli(oksimetilen) (poliformaldehid)
PP	Polipropilen
PPE	Poli(fenilen-eter)
PPV	Poli(fenilen-vinil)
PPY	Polipirrol
PS	Polistiren
PSU	Polisulfon
PTFE	Politetrafluoretilen
PVAL	Poli(vinil-alkohol)

PVC	Poli(vinil-klorid)
PVDC	Poli(viniliden-klorid)
PVDF	Poli(viniliden-fluorid)
SAN	Stiren/akrilonitril
UF	Urea-formaldehidna smola
UP	Nezasićena poliesterska smola

1. Uvod

Kako su se razvijali polimerni materijali, njihova odlična i u pojedinim slučajevima izvrsna svojstva osigurala su im široku primjenu kao izolatora u elektrotehničkoj i elektroničkoj industriji. U 19. stoljeću i ranom 20. stoljeću električni uređaji oslanjali su se na drvo, pamučne prevlake, prirodni vosak i smolu, a kasnije ebonit kao izolacijske materijale. [1]

Danas mnogi polimerni materijali uključujući politetrafluoretilen (PTFE), polietilen PE, poli(vinil-klorid) (PVC), epoksidna smola (EP) i melamin-formaldehidna smola (MF) nude kombinaciju cijene, lake obradivosti i električnih radnih svojstava što ih stavlja na prvo mjesto u mnogim primjenama. Ovi materijali odigrali su veliku ulogu u razvoju električnih komponenti i opreme. Većina električnih svojstava je uvelike određena primarnom kemijskom strukturom, i relativno su neosjetljiva na mikrostrukturu. Kao posljedica toga električno ponašanje polimera je uglavnom manje promjenjivo nego mehaničko ponašanje.

2. Električna svojstva polimera

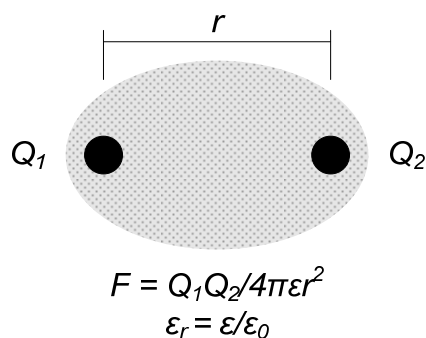
Za razliku od metala, uobičajeni polimeri su slabi vodiči električne struje. Slično mehaničkim svojstvima, njihova električna svojstva u velikoj mjeri ovise o fleksibilnosti molekularnih blokova. Cilj ovog rada je, proučavajući dielektrična, magnetska i svojstva električne provodnosti, upoznavanje s električnim svojstvima polimera. [2]

2.1. Dielektrično ponašanje polimera

2.1.1. Dielektrična konstanta

Najčešće korišteno električno svojstvo polimera je *dielektrična konstanta*, ϵ_r , također poznata i kao relativna permitivnost. [2]

U idealnom izolatoru koji se nalazi u statičkom električnom polju ne teče stalna struja, međutim energija se pohranjuje u materijalu kao rezultat dielektrične polarizacije. Učinak je analogan pohranjivanju mehaničke energije u idealno elastičnom materijalu, a proizlazi iz premještanja električnog naboja. Neke se polarizacije pojavljuju u svim materijalima kroz mala premještanja elektrona i jezgri unutar pojedinih atoma, dok veći učinci nastaju kada materijal u čvrstom stanju sadrži stalne dipole (iz polarnih veza ili asimetričnih grupa atoma) koji teže da se orijentiraju u smjeru izvana nametnutog polja. Pri normalnim snagama električnog polja dielektrična polarizacija je proporcionalna snazi polja. Time je moguće definirati važno linearno svojstvo materijala koje se naziva *dielektrična konstanta* (ili relativna permitivnost) ϵ_r . Dielektrična konstanta je jednaka omjeru ϵ_r/ϵ_0 , tj. omjeru permitivnosti materijala i permitivnosti vakuuma. Dielektrična konstanta određuje veličinu sile koja djeluje između para električnih naboja odvojenih dielektričnim materijalom (slika 2.1). Kapacitet C paralelnih ploča kondenzatora je proporcionalan dielektričnoj konstanti medija koji se nalazi između ploča. Energija nabijena pri naponu V i pohranjena pomoću kondenzatora jednaka je izrazu $\frac{1}{2}CV^2$, iz kojeg slijedi da se energija pohranjena pomoću dielektrika (izolatora) u električnom polju povećava s dielektričnom konstantom. [1]



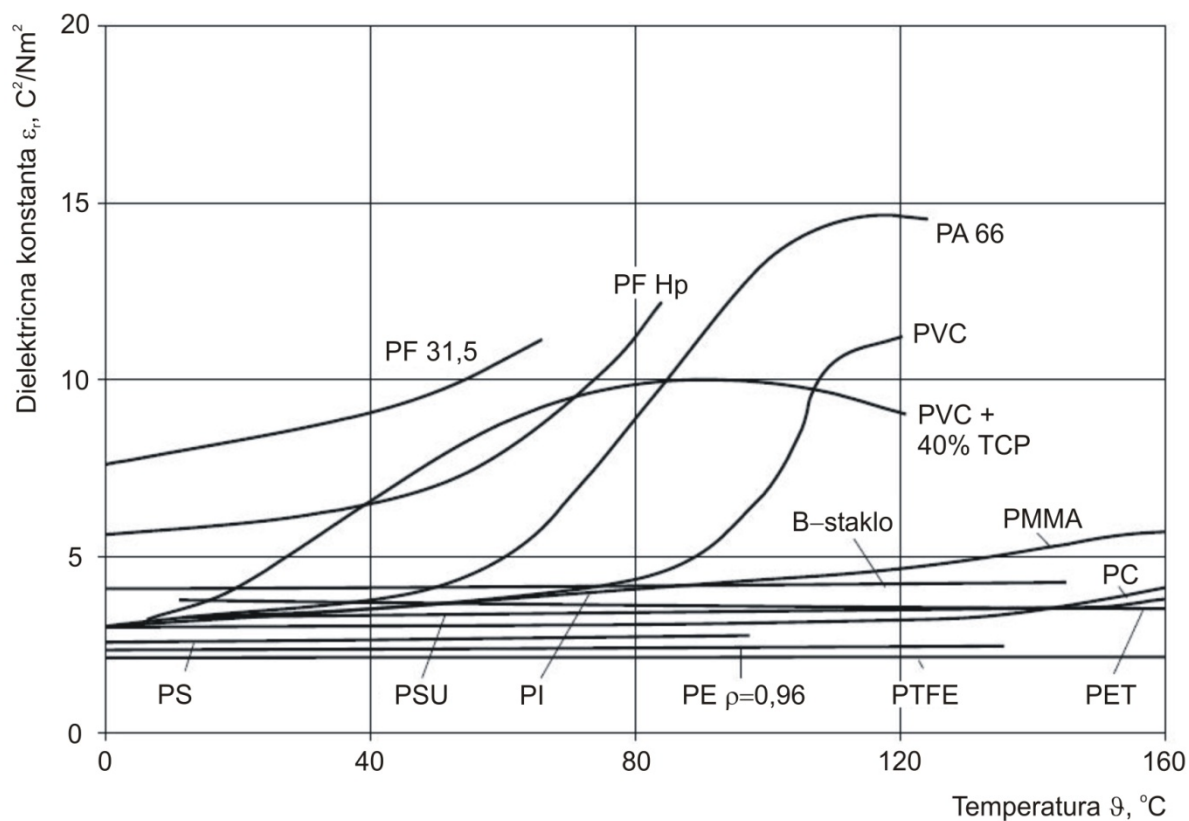
Slika 2.1. Naboji odvojeni dielektričnim materijalom [1]

Vrijednosti dielektrične konstante uvelike su određene prirodom i rasporedom veza u primarnoj strukturi. U polimerima kao što su PE, polipropilen (PP), PTFE nema dipola u merima zbog simetrije. Osim toga i vezani i nevezani elektroni su usko povezani i lagano premješteni zbog djelovanja vanjskih polja. Ovi materijali su vrlo malo podložni dielektričnoj polarizaciji, rezultat toga je vrlo niska dielektrična konstanta. Polarni polimeri kao što su poli(metil-metakrilat) (PMMA), PVC i osobito poli(viniliden-fluorid) (PVDF) posjeduju visoke vrijednosti dielektrične konstante. [1]

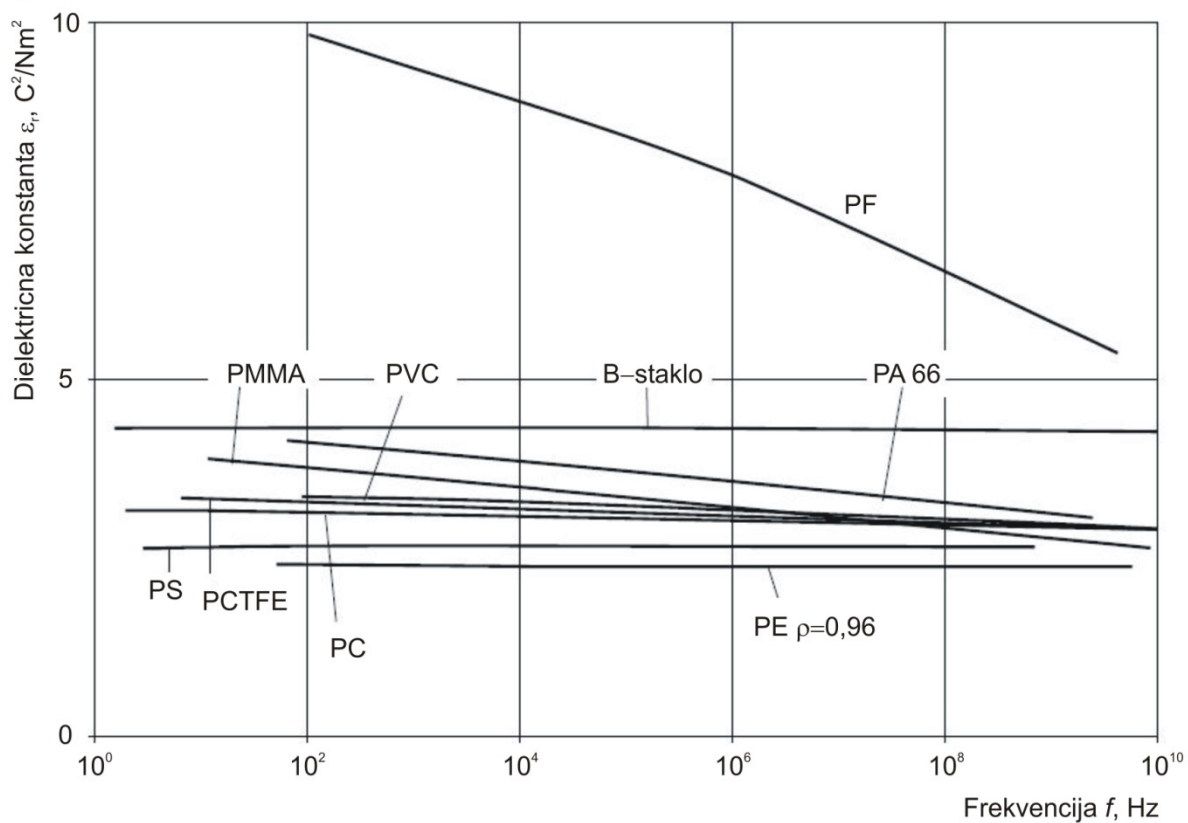
Tablica 2.1 sadrži relativne dielektrične konstante najvažnijih polimera. Slika 2.2 i slika 2.3 prikazuju dielektrična svojstva za određene polimere kao funkciju temperature i frekvencije. [2]

Tablica 2.1. Relativne dielektrične konstante različitih materijala [2]

Polimer	Relativna dielektrična konstanta	
	800 Hz	106 Hz
ABS	4,6	3,4
CA, tip 433	5,3	4,6
EP (bez punila)		2,5 - 5,4
Pjenasti PS	1,05	1,05
PA 6 (ovisno o udjelu vlage)	3,7 - 7,0	
PA 66 (ovisno o udjelu vlage)	3,6 - 5,0	
PE (ovisno o gustoći)	2,3 - 2,4	
PC	3,0	3,0
PET	3,0 - 4,0	3,0 - 4,0
MF, tip 154	5,0	10,0
PF, tip 31,5	6,0 - 9,0	6,0
PF, tip 74	6,0 - 10,0	4,0 - 7,0
PP	2,3	2,3
PPE	2,7	2,7
PS	2,5	2,5
PTFE	2,05	2,05
UF, tip 131,5	6,0 - 7,0	6,0 - 8,0



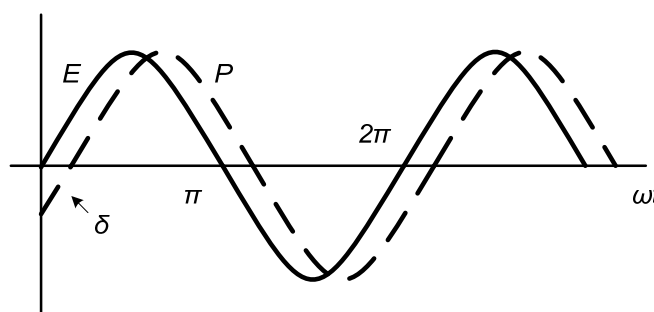
Slika 2.2. Dielektrična konstanta različitih polimernih materijala u ovisnosti o temperaturi [2]



Slika 2.3. Dielektrična konstanta različitih polimernih materijala u ovisnosti o frekvenciji [2]

2.1.2. Dielektrički faktor rasipanja

Linearni odaziv dielektrika na izmjenično električno polje može se opisati uporabom kompleksne dielektrične konstante $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$. Omjer $\epsilon_r'' / \epsilon_r'$ naziva se *faktorom rasipanja* $\tan \delta$ (također poznat kao dielektrični gubitak). δ je fazni pomak između električnog polja i polarizacije dielektrika (slika 2.4). U idealnom dielektriku (koji se ponaša kao čisti kapacitet) fazno zaostajanje između struje i napona iznosi $\pi/2$. U realnom dielektriku, δ je različit od nule, zbog čega struja ima prednost pred naponom za $(\pi/2 - \delta)$. Izraz $\sin \delta$ je poznat kao *faktor dielektrične snage*. Konačno, izraz $\epsilon_r'' = \epsilon_r' \tan \delta$ se naziva *dielektričnim faktorom gubitka* materijala. [1]

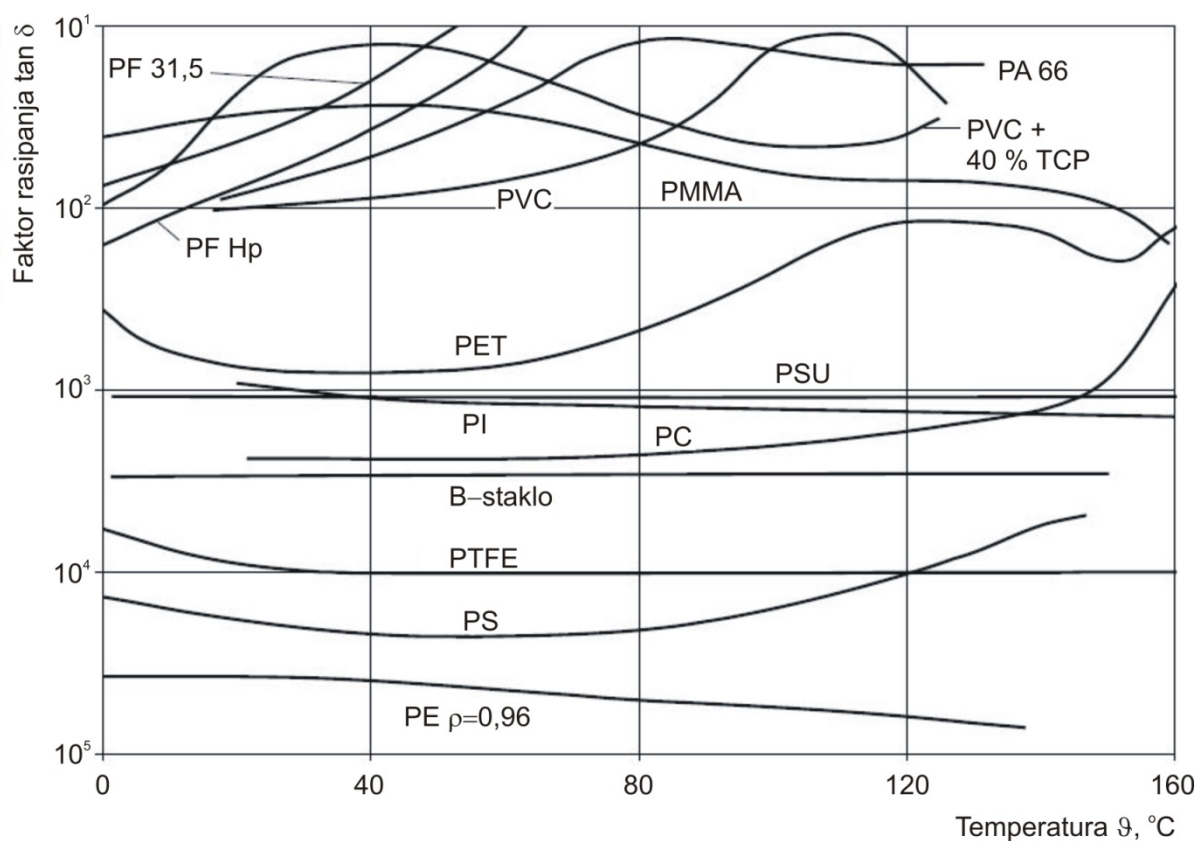


Slika 2.4. Polarizacijski odaziv P u sinusoidnom električnom polju E [1]

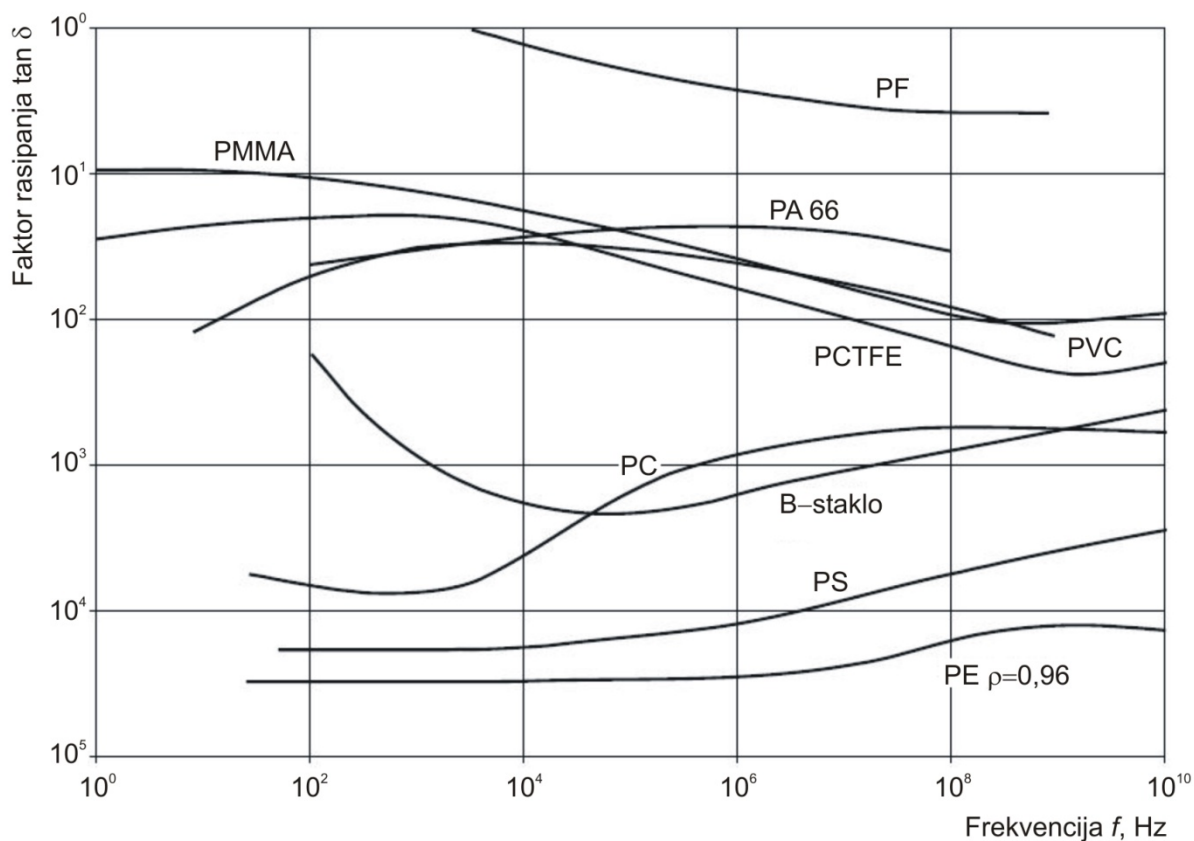
Električna svojstva polimera u izmjeničnom električnom polju često se tako izražavaju pomoću dielektrične konstante ϵ_r' i faktora rasipanja $\epsilon_r'' / \epsilon_r'$, kao funkcije frekvencije (i temperature). U čistim homogenim nepolarnim polimerima, polarizacija skoro u potpunosti proizlazi iz premještanja elektrona i jezgre. Ova premještanja se događaju iznimno brzo, u pikosekundama ili čak i brže, i odaziv polarizacije slijedi izmjenično električno polje bez zaostajanja sve do visokih radiofrekvencija pa i izvan njih. Kao rezultat toga polimeri ove vrste, osobito PTFE i PE, pokazuju slabu ovisnost o ϵ_r' i iznimno niske faktore rasipanja bez vrška gubitka. U homogenom PTFE faktor rasipanja može biti nizak sve do 10^{-5} , i budući da je $\tan \delta \approx \delta$ za male δ , faktor rasipanja (ili kut gubitka) se često izražava u mikroradianima. Faktori rasipanja čistog PE i PTFE su tako niski da se uz vrlo malu koncentraciju nečistoća i dodataka, ili uz fizičku heterogenost mogu naglo povišiti. Polietileni sintetizirani različitim procesima mogu pokazati različite karakteristike gubitka ovisno o broju CO nečistoća uključenih u lanac. Sintetizirani granulat PTFE-a posjeduje vršak gubitka kojeg nema

u materijalima visoke kristalnosti. PTFE s velikim udjelom punila može imati faktor rasipanja u vlažnim uvjetima do visokih 0,1. [1]

Faktori rasipanja polarnih polimernih materijala su općenito mnogo viši nego kod nepolarnih polimera. Slika 2.5 i slika 2.6 prikazuju faktor rasipanja kao funkciju temperature i frekvencije. [2]

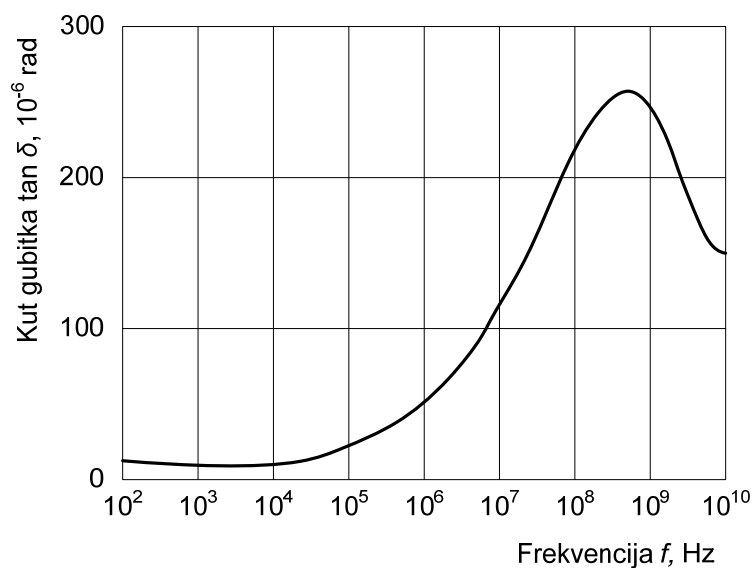


Slika 2.5. Ovisnost faktora rasipanja o temperaturi za različite polimerne materijale [2]



Slika 2.6. Ovisnost faktora rasipanja o frekvenciji za različite polimerne materijale [2]

Kako prikazuje slika 2.7, vršak gubitka je vidljiv na frekvencijama koje odgovaraju relaksacijskim vremenima dipolne reorijentacije, položaji ovih maksimuma gubitka se često mogu povezati s poznatim strukturalnim promjenama, kao što su staklište (T_g) i talište (T_m). Permitivnost i gubitak u neposrednoj blizini maksimuma gubitka mogu biti pod značajnim utjecajem promjena temperature. [1]



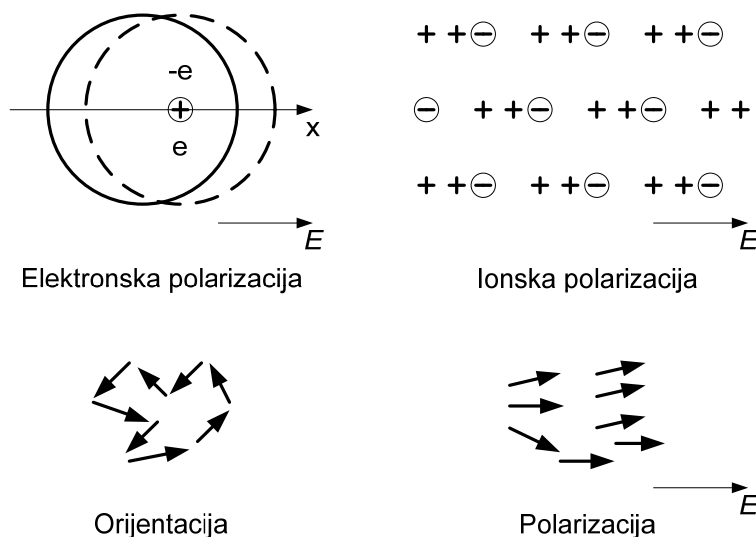
Slika 2.7. Ovisnost faktora rasipanja o frekvenciji za PTFE [1]

Karakteristični raspon dielektričkog faktora rasipanja za različite skupine polimera je: [2]

- Nepolarni polimeri (PS, PE, PTFE): $\tan \delta < 0,005$
- Polarni polimeri: $\tan \delta = 0,001 - 0,002$
- Duromerne smole ispunjene staklom, papirom ili celulozom: $\tan \delta = 0,02 - 0,5$

2.1.3. Dielektrična polarizacija [2]

Dva najvažnija rasporeda molekula za polarizaciju dielektrika u električnom polju su *dislokacijska polarizacija* i *orijentacijska polarizacija*. Pod utjecajem električnog polja, naboji se deformiraju u smjeru polja i pri tome poprimaju usmjerenje atomske jezgre (elektronska polarizacija) ili iona (ionska polarizacija). Ova pojava se uobičajeno naziva *dislokacijskom polarizacijom* i prikazana je na slici 2.8. [2]



Slika 2.8. Proces polarizacije [2]

Neke molekule, zbog svoje strukture, posjeduju dipolne značajke u prostorima u kojima ne djeluje električno polje. Zato se te molekule kada uđu u električno polje orijentiraju prema snazi polja. Ovo se općenito odnosi na orijentacijsku polarizaciju, kako je prikazano na slici 2.8. [2]

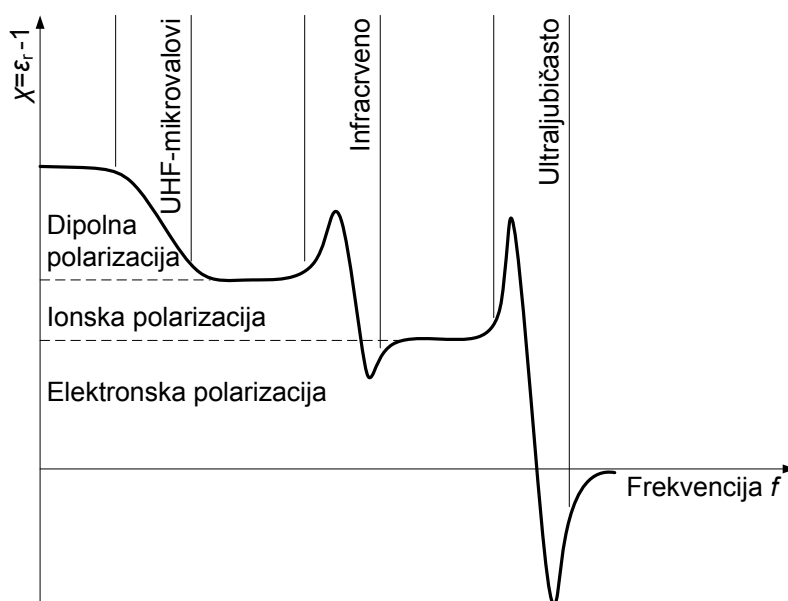
Da bi se dislocirali ili deformirali molekulski dipoli u smjeru polja potrebno je određeno vrijeme, dok je za orijentacijsku polarizaciju potrebno i duže vrijeme. Što je okolni medij viskozniji, pojava traje duže. U izmjeničnim poljima visokih frekvencija, premještanje dipola može zaostajati za određenom frekvencijom. Ova pojava naziva se dielektričnom relaksacijom. Njen nusprodukt je dielektrični gubitak koji se manifestira

kao dielektrično zagrijavanje polarnih molekula. Suprotno ovome, promjene u dislokacijskoj polarizaciji odvijaju se iznimno brzo, čak i približno brzinom svjetlosti. To svojstvo određuje ovisnost indeksa loma svjetlosti η o dislokacijskom udjelu dielektrične konstante ϵ_v . Odnos između η i ϵ_v je dan izrazom 2.1:

$$\eta = \sqrt{\epsilon_v} \quad (2.1)$$

gdje je: η - indeks loma svjetlosti, ϵ_v - dislokacijski udio dielektrične konstante. [2]

Dakle, postoji način za mjerenje polarizacijskih svojstava kod polimera budući da polarizacija elektrona određuje indeks loma svjetlosti. Potrebno je napomenuti da se ionski ili molekulski segmenti kod polimera uglavnom pobuđuju elektromagnetskim zračenjem iz srednjeg područja infracrvenog spektra. Mnoštvo polimera posjeduje stalne dipole. Najpoznatiji polarni polimer je PVC, jer C=O skupina predstavlja stalni dipol. Stoga, polimeri s takvom skupinom trpe dielektrične gubitke u izmjeničnom polju određene frekvencije. Za primjer, slika 2.9 prikazuje ovisnost različitih slučajeva polarizacije o frekvenciji. [2]



Slika 2.9. Različite vrste polarizacije u ovisnosti o frekvenciji [2]

Osim toga, utjecaj punila na relativnu dielektričnu konstantu ima značajnu praktičnu važnost. Kod šupljikavih materijala, npr. pjena, dielektrična konstanta punila iznosi 1 ($\epsilon_{\text{air}} = 1$). Da li je molekula pobuđena na svoju rezonantnu frekvenciju ili nije ovisi o

njenom relaksacijskom vremenu. Relaksacijsko vrijeme¹, pak, ovisi o viskoznosti, temperaturi i polumjeru molekule. [2]

2.1.4. Kvantitativni odnosi dielektrika [3]

Postoji više svojstava molekula koja se mogu izračunati do prihvatljive približne vrijednosti, tj. vrijednost svojstava zadane molekule je približna suma vrijednosti svojstava ili atoma ili prisutnih veza. Dielektrična konstanta je povezana s aditivnim svojstvima i iz tog razloga je moguće napraviti procjenu dielektričnih svojstava uzimajući u obzir strukturu molekule.

Ukupna polarizacija P molekule u električnom polju je:

$$P = P_E + P_A + P_O$$

gdje: je P - ukupna polarizacija, P_E - elektronska polarizacija, P_A - nuklearna polarizacija (smatra se da je neznatna i zbog toga se ne uzima u obzir), P_O - dipolna ili orijentacijska polarizacija.

P je definirana Clausius-Mosotti jednačinom 2.2:

$$P = \left(\frac{D-1}{D+2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (2.2)$$

gdje je: D - dielektrična konstanta, M - molarna masa, ρ - gustoća.

Elektronska polarizacija se može prikazati izrazom 2.3:

$$P_E = \frac{4}{3} \pi N \alpha_E \quad (2.3)$$

gdje je: N - Avogardov broj, α_E - sklonost k elektronskoj polarizaciji.

Također se može izraziti i prema jednačini 2.4:

¹ Relaksacijsko vrijeme je opći pojam u fizici karakterističan za vrijeme u kojem sustav prelazi iz neravnotežnog u ravnotežno stanje. Ono može izmjeriti vremenski ovisan odziv sustava na dobro definirane vanjske podražaje.

$$P_E = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (2.4)$$

gdje je: n - refrakcijski indeks.

Uočeno je kod polimera u kojima su sve polarizacije osim elektronske neznajčajne (tj. $P = P_E$), da je dielektrična konstanta jednaka kvadratu refrakcijskog indeksa (tablica 2.2).

Tablica 2.2. Dielektrična konstanta i indeks loma različitih polimera

Polimer	D	n	n^2
PE	2,28	1,51	2,28
PS	2,55	1,60	2,56
PTFE	2,05	1,40	1,96
PIB	2,30	1,51	2,28

U slučajevima gdje se javlja dipolna polarizacija ona se može prikazati izrazom 2.5:

$$P_o = \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (2.5)$$

gdje je: μ - stalni dipolni moment, K - Boltzmannova konstanta, T - apsolutna temperatura.

Iz čega slijedi da je ukupna polarizacija, prema 2.6 jednaka:

$$P = \left(\frac{D-1}{D+2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_E + \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (2.6)$$

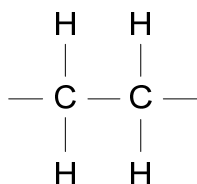
Ovaj izraz je poznat kao Debye-eva jednadžba. Iz izraza je očito da ukoliko su α_E i μ aditivna svojstva moguće je poznavanjem strukture molekule izračunati dielektričnu konstantu.

U ovom slučaju P_E je numerički jednaka molarnom lomu R koji je aditivno svojstvo. Pokazano je da je R svojstvo koje se može izračunati zbrajanjem lomova različitih grupa elektrona. U tablici 2.3 prikazano je šest takvih parcijalnih molarnih lomova.

Tablica 2.3. Parcijalni molarni lomovi nekih elektronskih grupa

Elektronska grupa	Lom	Elektronska grupa	Lom
C – H	1,705	C ≡ C	6,025
C – C	1,209	C – Cl	6,57
C = C	4,15	C – F	1,60

Pretpostavljajući da je polarizacija u PE samo elektronska, da je stupanj polarizacije r , da je ponavljajuća jedinica prikazana na slici 10.



Slika 2.10. Ponavljajuća jedinica polietilena

Nadalje ako je M masa ponavljajuće jedinice dobiva se jednadžba 2.7:

$$\left(\frac{D-1}{D+2} \right) \frac{Mr}{\rho} = r [4R_{\text{C-H}} + 2R_{\text{C-C}}] \quad (2.7)$$

onda je za PE gustoće 0,92 izračunata dielektrična konstanta jednaka 2,27 (za usporedbu, izmjerena vrijednost iznosi $2,28 \pm 0,01$).

Izračunata vrijednost za PP (2,27) također je u području izmjerenih vrijednosti (2,15 - 2,30), međutim izračunata vrijednost za PTFE (1,7) je manja od izmjerene vrijednosti koja je iznosi oko 2,0.

Dipolni moment molekule je još jedno aditivno svojstvo budući da proizlazi iz razlike elektronegativnosti dvaju atoma spojenih u dvostruku vezu. Stoga bi se trebalo moći povezati dipolni moment sa svakom vezom. U tablici 2.4 navedeni su momenti za različite veze atoma.

Tablica 2.4. Dipolni momenti različitih veza atoma

Vrsta veze	Moment veze ($\cdot 10^{-18}$)
C – H	0,4
C – O	0,7
C – Cl	1,5
C = O	2,3
H – O	1,6

U svakoj vezi atom napisan na lijevoj strani para je manje elektronegativan. Budući da dipolni momenti imaju usmjerenje i iznos nužno je da se momenti svake veze dodaju vertikalno. Iz tog se razloga u ugljikovom tetrakloridu pojedini dipolni elementi međusobno poništavaju, u kloroformu se poništavaju samo djelomično. U drugim molekulama (npr. vodi) nužno je znati kut između veza da bi se izračunao dipolni moment. Budući da je dipolni moment molekule mjerljiv, postoji mogućnost da se metoda iskoristi za izračunavanje kuta između veza.

2.1.5. Dielektrična konstanta, faktor energije i struktura [3]

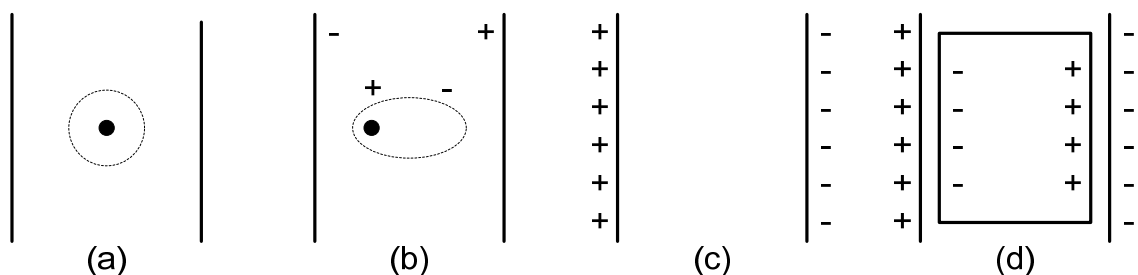
Atom se u osnovi sastoji od pozitivno nabijene jezgre okružene oblakom laganih negativno nabijenih elektrona koji gibaju oko jezgre. U odsutnosti električnog polja, centri negativnih i pozitivnih naboja se podudaraju (tj. koincidentni su) i ne postoji nikakav vanjski utjecaj ovih naboja (slika 2.11(a)). U svakoj molekuli postoji određeni broj pozitivnih jezgri okruženih elektronskim oblacima koji se međusobno isprepliću. U stvarnoj kovalentnoj molekuli centri pozitivnih i negativnih naboja su također koincidentni i nema nikakvog vanjskog utjecaja.

Ako se atom ili kovalentna molekula nalazi u električnom polju dolazi do premještanja laganog elektronskog oblaka u jednom smjeru i znatno manjeg premještanja jezgre u drugom smjeru (slika 2.11(b)). Učinak premještanja elektronskog oblaka poznat je pod nazivom *elektronska polarizacija*. U ovim okolnostima centri negativnog i pozitivnog naboja više nisu koincidentni.

Kao primjer uzima se kondenzatorski sustav u kojem je velika količina atoma ili molekula određene vrste smještena između dvije ploče, tj. tvori dielektrik (izolator). Kondenzator je uređaj kojem je svrha pohranjivanje naboja. Ako su dvije paralelne ploče odijeljene podtlakom i ako je jednoj od ploča doveden zadani potencijal, ta ploča će postati nabijena (*kondukcijski* naboj). Taj kondukcijski naboj će na drugoj ploči inducirati jednak naboj ali suprotnog predznaka. Za kondenzator, odnos između naboja Q i razlike potencijala V između ploča je dan izrazom 2.8:

$$Q = CV \quad (2.8)$$

gdje je: C - konstanta proporcionalnosti (poznata i kao *kapacitet*), karakteristika je zadanog kondenzatora (slika 2.11(c)).

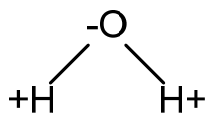


Slika 2.11. (a) Atom bez utjecaja vanjskog električnog polja (b) Elektronski oblak pomaknut pod djelovanjem vanjskog električnog polja (c) Nabijene kondenzatorske ploče odvojene podtlakom (d) Kondenzatorske ploče odvojene dielektrikom [3]

Ukoliko je dielektrik sastavljen od mnoštva atoma ili molekula postavljenih između ploča, svaki pojedini atom ili molekula će biti sredstvo za odvijanje elektronske polarizacije. U središtu dielektrika neće biti nikakvog vidljivog učinka, ali rubovi dielektrika koji su u blizini metalnih ploča posjedovati će rezultantni naboj, poznat kao *polarizacijski naboj*. Budući da je naboj u blizini svake ploče suprotnog predznaka u odnosu na kondukcijski naboj, on teži tome da pomakne kondukcijski naboj elektrostatskim učinkom (slika 2.11(d)). Ovo uključuje razliku potencijala V između ploča koja se smanjuje u prisutnosti polarizacijskog naboja. U primjeni kondenzatora bitnu ulogu ima kondukcijski naboj Q dok je polarizacijski naboj manje važan. Budući da umetanje dielektrika snižava razliku potencijala, ali i održava kondukcijski naboj konstantnim, kapacitet sustava se povisuje, što je vidljivo i iz jednadžbe 2.8.

U slučaju simetričnih molekula kao što su molekule ugljik-tetraklorida, benzena, polietilena i poliizobutena jedini polarizacijski učinak je elektronski. Takve molekule imaju malu dielektričnu konstantu. Budući da se elektronska polarizacija može smatrati trenutnom, utjecaj frekvencije i temperature je vrlo nizak. Nadalje, budući da su premještanja naboja sposobna ostati u fazi s poljem izmjenične struje, gubici energije su zanemarivi.

Mnoge unutaratomne veze nisu kovalentne i u zadanoj vezi jedan atom može imati slabi pozitivni naboj dok drugi atom može imati slabi negativni naboj. Takve veze se nazivaju polarnim vezama. U velikom broju takvih molekula, kao što je ugljik-tetraklorid, molekule su simetrične i ne postoji nikakav vanjski utjecaj. U slučaju drugih molekula, raspored polarnog spoja nije u ravnoteži, kao kod molekule vode (slika 2.12).

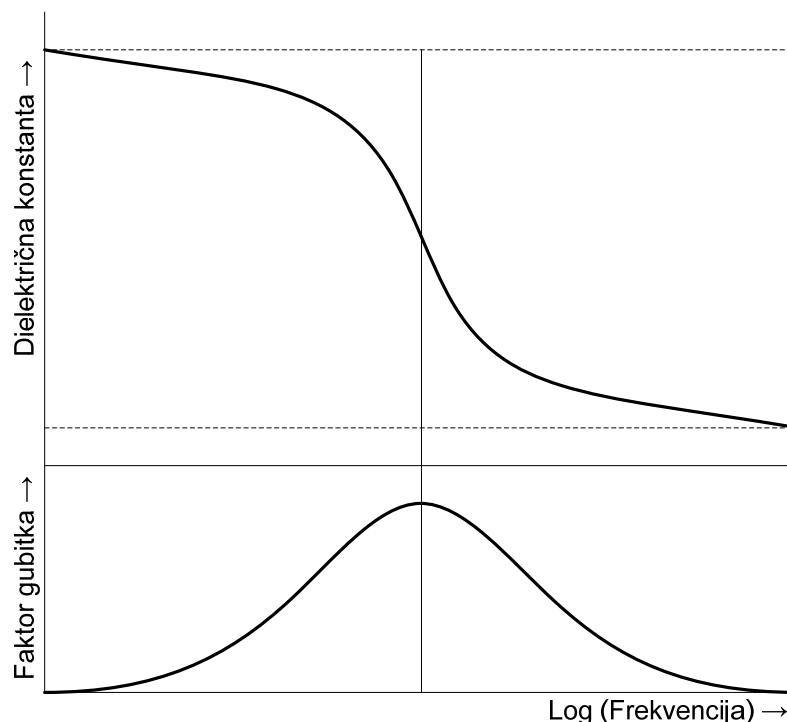


Slika 2.12. Molekula vode

U molekuli vode, atom kisika posjeduje jaču privlačnu silu prema elektronima nego atom vodika i zbog toga postaje negativno nabijen. Budući da je kut između O–H veze konstantan (približno 105°), molekula je u električnoj neravnoteži i centri pozitivnog i negativnog naboja su nekoincidentni. Kao posljedica toga, molekula će težiti da se zaokrene u električnom polju. Ta pojava je poznata kao *dipolna polarizacija*; ne pojavljuje se u uravnoteženim molekulama gdje su centri pozitivnog i negativnog naboja koincidentni.

U dielektriku kondenzatora dipolna polarizacija povećala bi polarizacijski naboj i takvi materijali bi imali višu dielektričnu konstantu nego materijali čija dielektrična konstanta je funkcija samo elektronske polarizacije.

Postoji važna razlika u primjeni između elektronske i dipolne polarizacije. Elektronska polarizacija uključuje gibanje samo elektrona, dok dipolna polarizacija povlači za sobom gibanje dijelova ili čak i cijele molekule. Gibanje molekula odvija se u konačnom vremenu i konačna orijentacija koja je inducirana izmjeničnom strujom može ali i ne mora biti u mogućoj ovisnosti o frekvenciji promjene smjera električnog polja. Dakle, na nultoj frekvenciji dielektrična konstanta će biti na maksimumu i ostati će približno konstantna sve dok je vrijeme dipolne orijentacije recipročno frekvenciji. Kretanje dipola biti će ograničeno dok će učinak dipolne polarizacije i dielektrična konstanta biti sniženi. Daljnjim povišenjem frekvencije učinak dipolne polarizacije teži nuli dok dielektrična konstanta teži tome da bude ovisna samo o elektronskoj polarizaciji (slika 2.13). Ukoliko postoje dvije vrste dipola koji se razlikuju po lakoći k orijentaciji krivulja dielektrična konstanta - frekvencija će imati dvije točke infleksije.



Slika 2.13. Promjena dielektrične konstante i faktora gubitka s frekvencijom

Polarne molekule su izložene prilično velikim gubicima dielektrične energije na određenim frekvencijama, te maksimalni gubitak energije odgovara točki infleksije na krivulji dielektrična konstanta - frekvencija (slika 2.13). Kao što je već spomenuto, na vrlo niskim frekvencijama, kretanja dipola su sposobna da se održe u fazi s promjenama električnog polja pri čemu su gubici energije mali. Povećanjem frekvencije točka maksimalnog gubitka postiže se kada se orijentacija dipola ne može ostvariti u dostupnom vremenu i kada dipol izađe iz faze. Dipoli unutar molekule vrše gibanje zbog čega dolazi do trenja koje rezultira stvaranjem topline. Mjerne veličine energije koji se apsorbiraju iz polja pomoću dielektrika po jednom ciklusu su *faktor energije* i faktor rasipanja. *Faktor gubitka* je numerički produkt faktora rasipanja i dielektrične konstante.

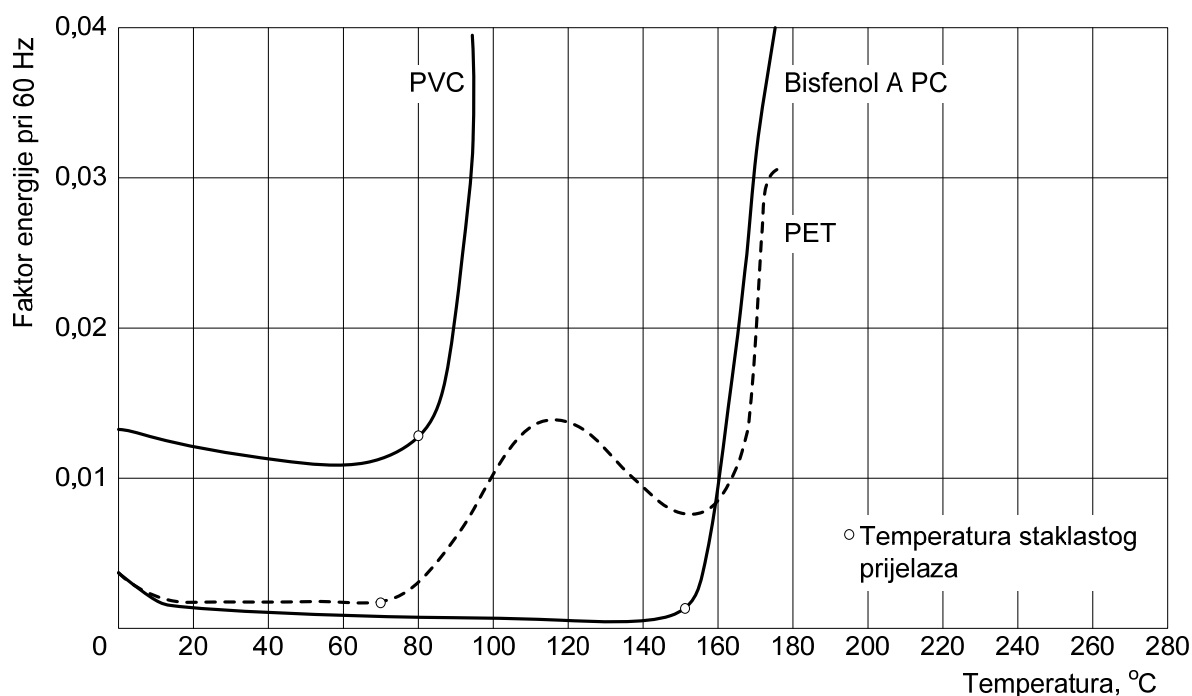
Na niskim frekvencijama kada su gubici energije niski, vrijednosti ovih veličina su također niske, ali se povećavaju kada se postignu takve frekvencije da se dipoli ne mogu održati u fazi. Nakon prolaza kroz vrh pri nekoj karakterističnoj frekvenciji njihove vrijednosti s daljnjim povećanjem frekvencije opadaju. To se događa iz razloga što na tako visokim frekvencijama nema dovoljno vremena za značajno kretanje dipola pa dolazi do smanjenja gubitaka energije. Faktor energije, kao i

dielektrična konstanta, iznimno ovisi o temperaturi zbog ovisnosti kretanja dipola o unutarnjoj viskoznosti.

U slučaju polarnih molekula stanje je mnogo kompleksnije, budući da u njima postoji veliki broj dipola vezanih za jedan lanac. Ti dipoli mogu biti vezani ili za glavni lanac (kao kod PVC-a, poliestera i polikarbonata (PC)) ili polarne grupe ne moraju biti izravno vezane na glavni lanac i dipoli mogu, u određenoj mjeri, rotirati neovisno od njega (kao kod PMMA-a).

U prvom slučaju, kada su dipoli integralni dio glavnog lanca, u odsutnosti električnog polja dipoli će biti nasumice raspoređeni, međutim bit će određeni rasporedom atoma glavnog lanca. Kod primjene električnog polja potpuna dipolna orijentacija nije moguća zbog prostornih zahtjeva nametnutih strukturom lanca. Nadalje u polimernom sustavu različite molekule su namotane na različite načine, zbog toga će vrijeme za orijentaciju ovisiti o pojedinom rasporedu. Dakle, dok jednostavne polarne molekule imaju jasno definiran maksimalni gubitak energije, krivulja gubitak energije – frekvencija ima širi raspon zbog disperzije orijentacijskih vremena.

Kada su dipoli vezani direktno na lanac njihovo kretanje će očitito biti ovisno o sposobnosti kretanja lančanih segmenata. Prema tome učinak dipolne polarizacije će biti mnogo rjeđe ispod temperature staklastog prijelaza, nego iznad nje (slika 2.14). Iz ovog razloga neomekšani PVC, poli(etilen-tereftalat) (PET) i bisfenol A PC su bolji izolatori pri visokim frekvencijama na sobnoj temperaturi, koja je ispod temperature staklastog prijelaza svakog od navedenih polimera, nego što bi se očekivalo za polimere slične polarnosti, ali s polarnim grupama u bočnim lancima.



Slika 2.14. Dijagram faktor energije - temperatura za tri različita polarna polimerna materijala

U slučaju polimernih molekula u kojima dipoli nisu vezani direktno na glavni lanac, kretanja segmenata lanca nisu ključna za dipolnu polarizaciju, dipolna kretanja su moguća na temperaturama ispod staklastog prijelaza. Takvi materijali su manje učinkoviti kao električni izolatori pri temperaturama u području staklastog prijelaza. Za mnoge od ovih polimera (npr. PMMA) postoje dva ili više maksimuma na krivulji faktor energije - temperatura za zadanu frekvenciju. Razlog postojanja takvih dvaju maksimuma su različita orijentacijska vremena dipola s ili bez odgovarajućih kretanja segmenata glavnog lanca.

Takvi polimeri mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- 1) Za nepolarne materijale (materijali bez dipola ili materijali u kojima su dipoli vektorski uravnoteženi) dielektrična konstanta je rezultat samo elektronske polarizacije i općenito će imati vrijednosti manje od 3,0. Budući da je polarizacija trenutačna, dielektrična konstanta je neovisna o temperaturi i frekvenciji. Gubici energije također nisu pod značajnim utjecajem temperature i frekvencije.
- 2) Kod polarnih molekula vrijednost dielektrične konstante je dodatno ovisna o dipolnoj polarizaciji i obično je u rasponu od 3,0 do 7,0. Omjer dipolne polarizacije ovisiti će o frekvenciji, tj. povišenje frekvencije može dovesti do

sniženja dielektrične konstante. Krivulja faktor energije - frekvencija će prolaziti kroz maksimum.

- 3) Dielektrična svojstva polarnih molekula ovisit će o tome jesu li ili nisu dipoli vezani za glavni lanac. Kada jesu, dipolna polarizacija ovisiti će o pokretljivosti segmenata i zbog toga će biti slaba na temperaturama ispod temperature staklastog prijelaza.

2.1.6. Električni i toplinski gubici u dielektriku

Dielektrični gubici predstavljaju ustvari gubitke energije koji se u materijalu pod utjecajem polja pretvaraju u toplinu, te povisuju temperaturu materijala. Kod istosmjernog polja gubici nastaju zbog vodljivosti, a kod izmjeničnog polja gubicima pridonose i gubici zbog polarizacije - znači i gubici ovise o frekvenciji narinutog polja. Mjera za gubitke je faktor rasipanja. [4]

Gubici duž izolacije žice kroz koju protječe visokofrekventna struja moraju se smanjiti što je više moguće. Izolatori se nalaze u prijenosnim linijama ili u visokofrekventnim poljima kao što su kućišta radarskih antena. Dakle, za ovakve vrste primjena nužno je odabrati materijale s niskim električnim gubicima. S druge strane, u određenim situacijama poželjno je generiranje topline pri velikim frekvencijama. Tako je toplo brtvljenje polarnih polimera pri velikim frekvencijama važna proizvodna tehnika koja se koristi pri proizvodnji mekih ploča od PVC-a. Da bi se moglo procijeniti da li je materijal pogodan za odgovarajuću primjenu, potrebno je poznavati svojstva materijala i moći izračunati stvarne električne gubitke. PE i polistiren (PS) iznimno su pogodni za izradu izolatora korištenih pri visokim frekvencijama. [2]

Iznimno niski dielektrični gubici kod PE i PTFE čine ove materijale iznimno pogodnim za primjenu kod električnih uređaja i komponenti pri visokim frekvencijama. Polimeri skloni gubicima, kao PVC, su dragocjeni izolatori (npr. kao obloge kablova) u primjenama pri niskim frekvencijama. Pri višim frekvencijama dielektrično zagrijavanje (i mogućnost toplinskog kvara pri visokim naponima) može postati ozbiljan problem kod polimera koji su skloni velikim gubicima. [1]

2.2. Električna provodnost

2.2.1. Električni otpor

Otpor toku električne struje, R , u istosmjernom naponskom polju definiran je Ohmovim zakonom 2.9: [2]

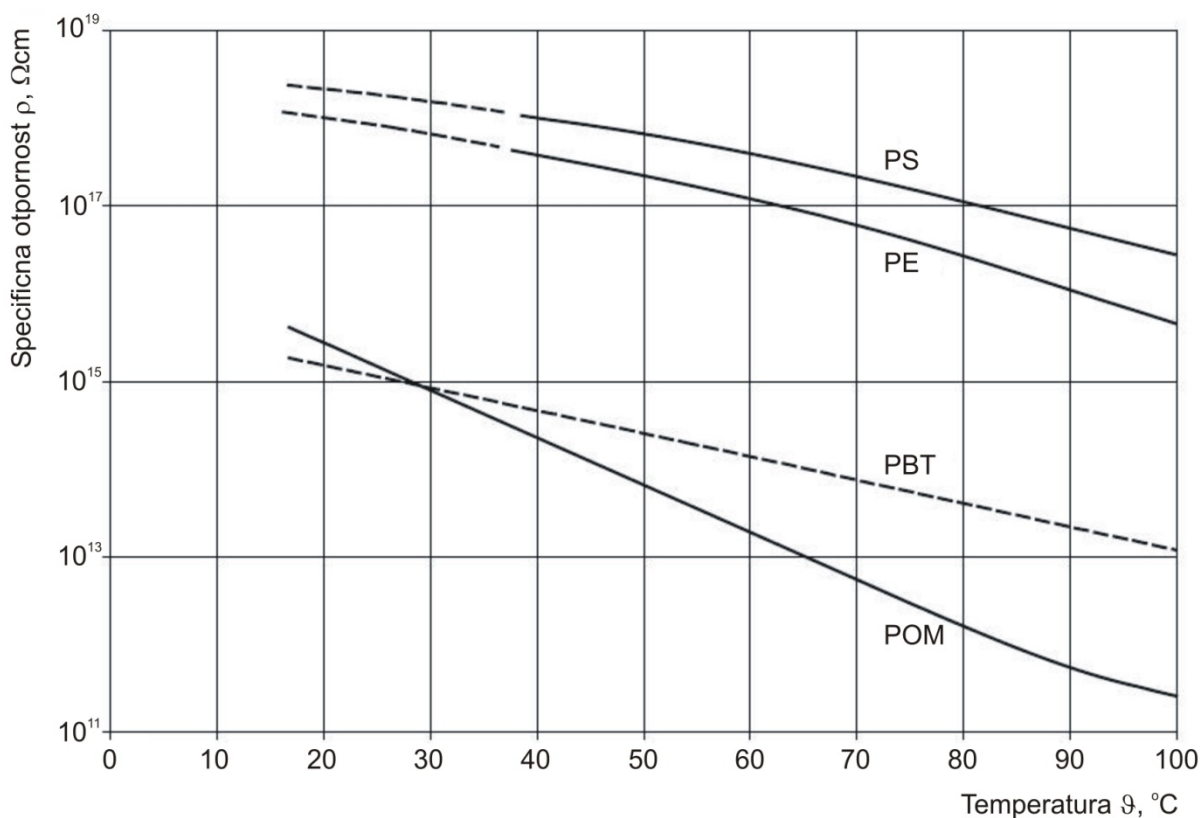
$$R = \frac{U}{I} \quad (2.9)$$

gdje je: R - otpor, U - utrošeni napon, I - jakost struje.

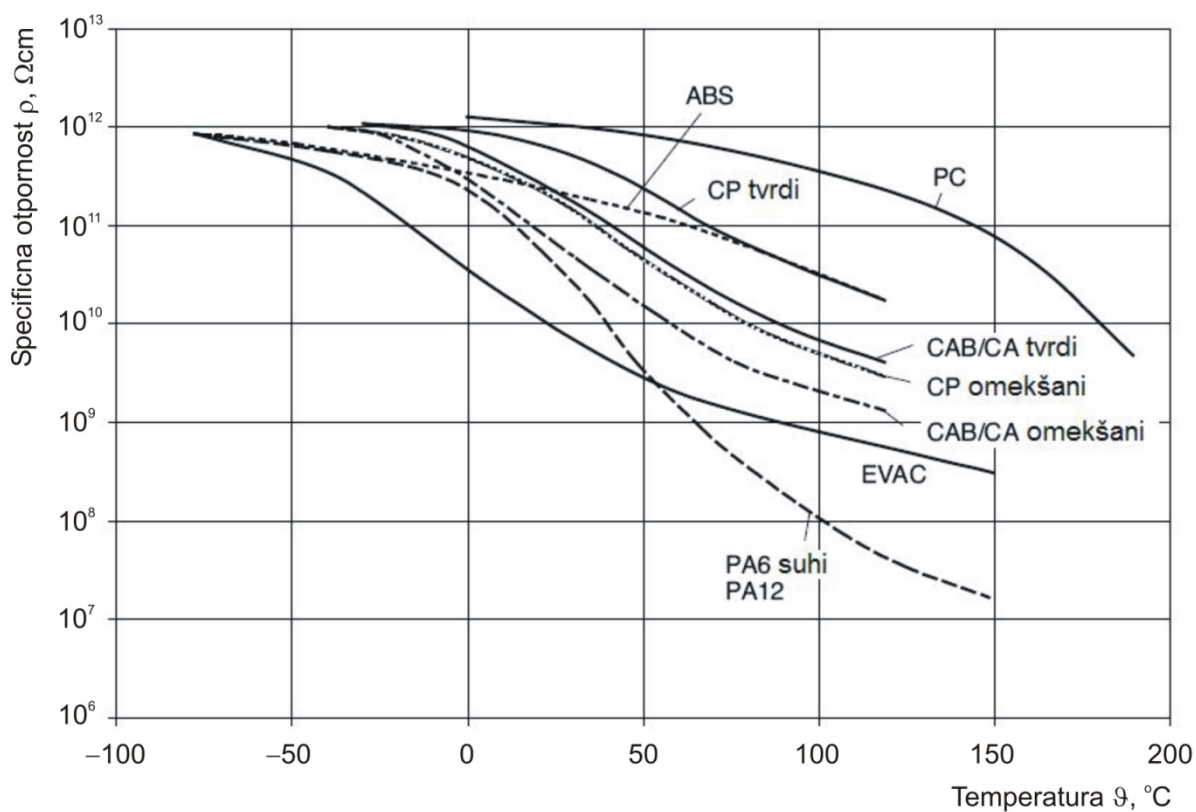
Otpor se često opisuje i kao suprotnost provodnosti, G , prema jednadžbi 2.10: [2]

$$R = \frac{1}{G} \quad (2.10)$$

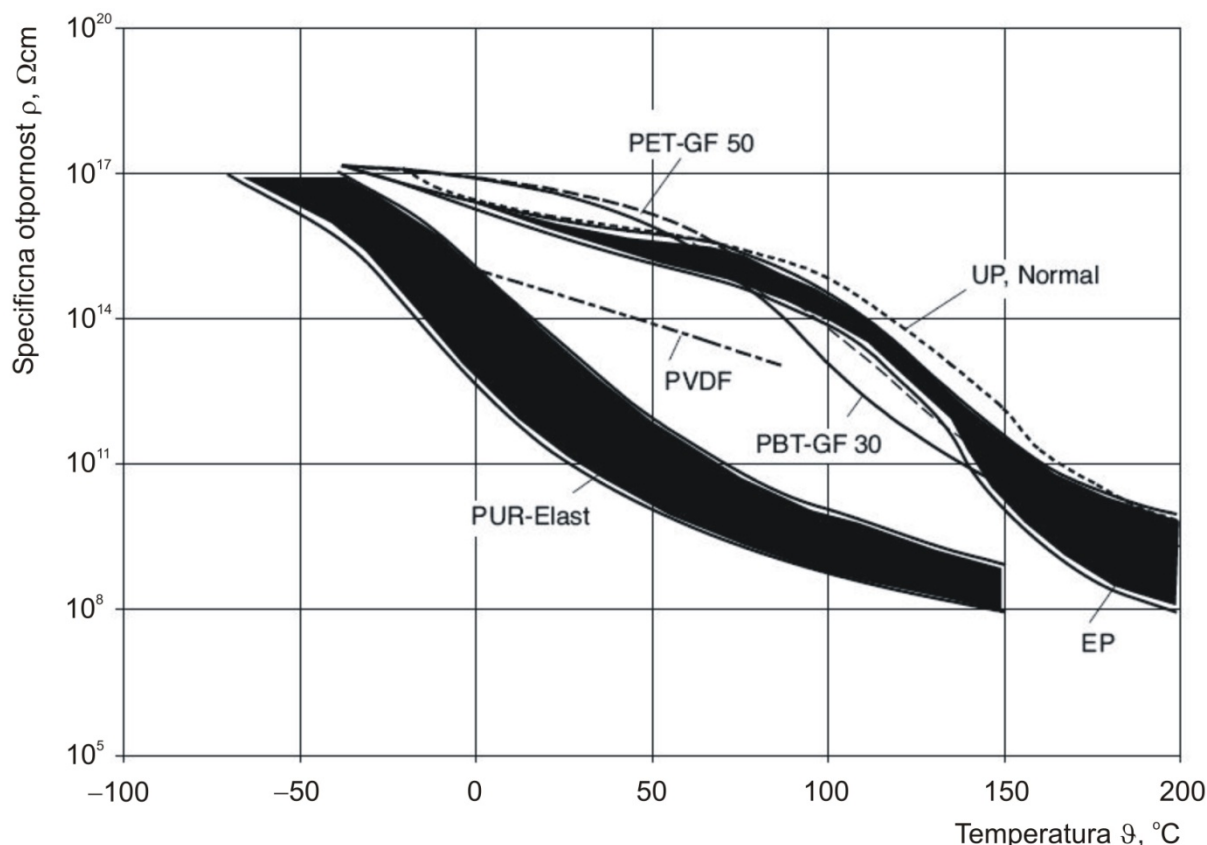
Jednostavna relacija dana u prethodnom izrazu rijetko se susreće budući da je napon U , u rijetkim slučajevima stabilan, tj. obično varira ciklički u intervalu između 10^{-1} i 10^{11} Hertza. Slike 2.15 - 2.17 prikazuju usporedbu *specifičnih otpornosti* ρ različitih polimera i njihovu ovisnost o promjeni temperature. Na njima se može uočiti da, slično ostalim svojstvima polimera, specifična otpornost opada s vremenom ali također i s temperaturom. [2]



Slika 2.15. Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature [2]



Slika 2.16. Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature [2]



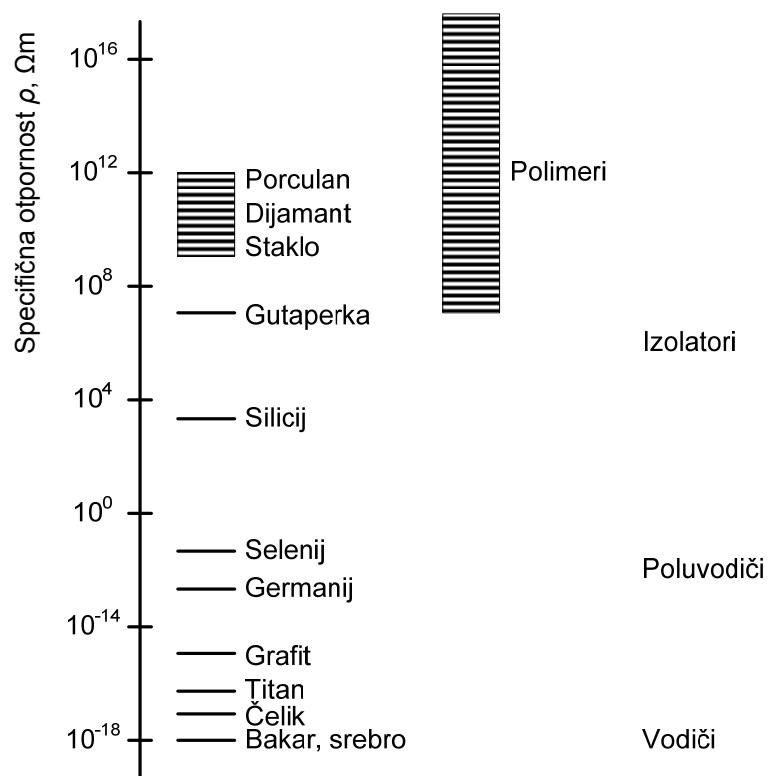
Slika 2.17. Specifična otpornost nekih polimernih materijala kao funkcija temperature [2]

Slika 2.18 prikazuje raspon specifičnih otpornosti inženjerskih električnih materijala. Polimeri kao skupina materijala imaju vrlo dobro svojstvo električne otpornosti izolatora. Veza između struje provođenja i specifične otpornosti materijala također se prikazuje Ohmovim zakonom 2.11: [1]

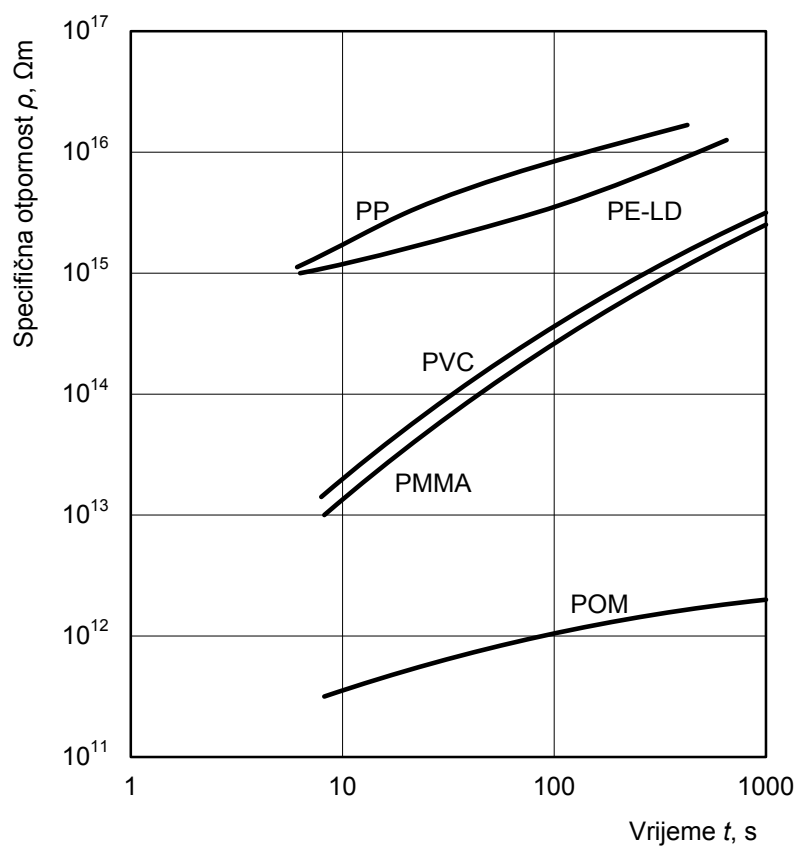
$$I = \frac{A \cdot E}{\rho} \quad (2.11)$$

gdje je: I - jakost struje, A - površina poprečnog presjeka materijala, E - jakost električnog polja i ρ - specifična otpornost.

Međutim, teško je mjeriti jednosmjerno provođenje u visoko djelotvornim izolatorima kao što je PTFE, čija specifična otpornost može prijeći $10^{16} \Omega\text{m}$. Specifična otpornost mjerena standardnim metodama povećava se jednoliko tijekom vremena. Često se navode jednominutne vrijednosti specifične otpornosti, iako krivulje kao na slici 2.19 prikazuju kako se specifična otpornost mijenja s vremenom. [1]



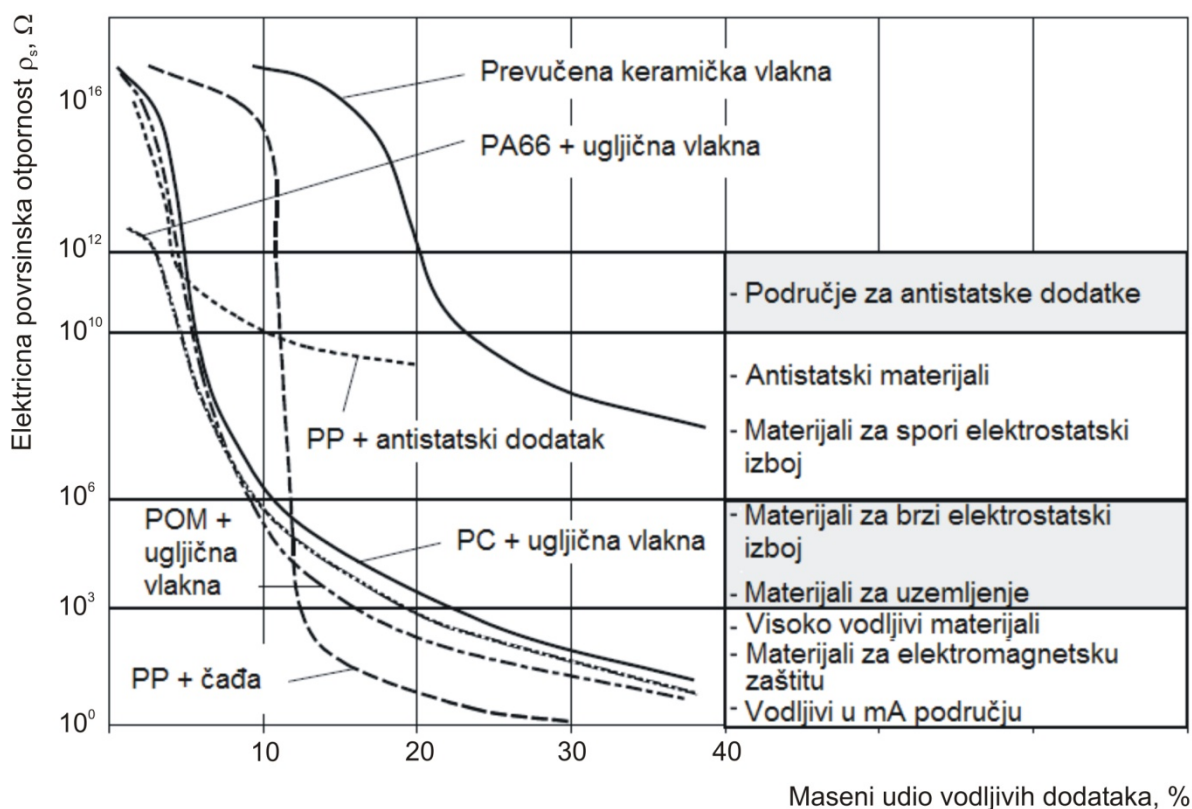
Slika 2.18. Specifična otpornost inženjerskih električnih materijala [1]



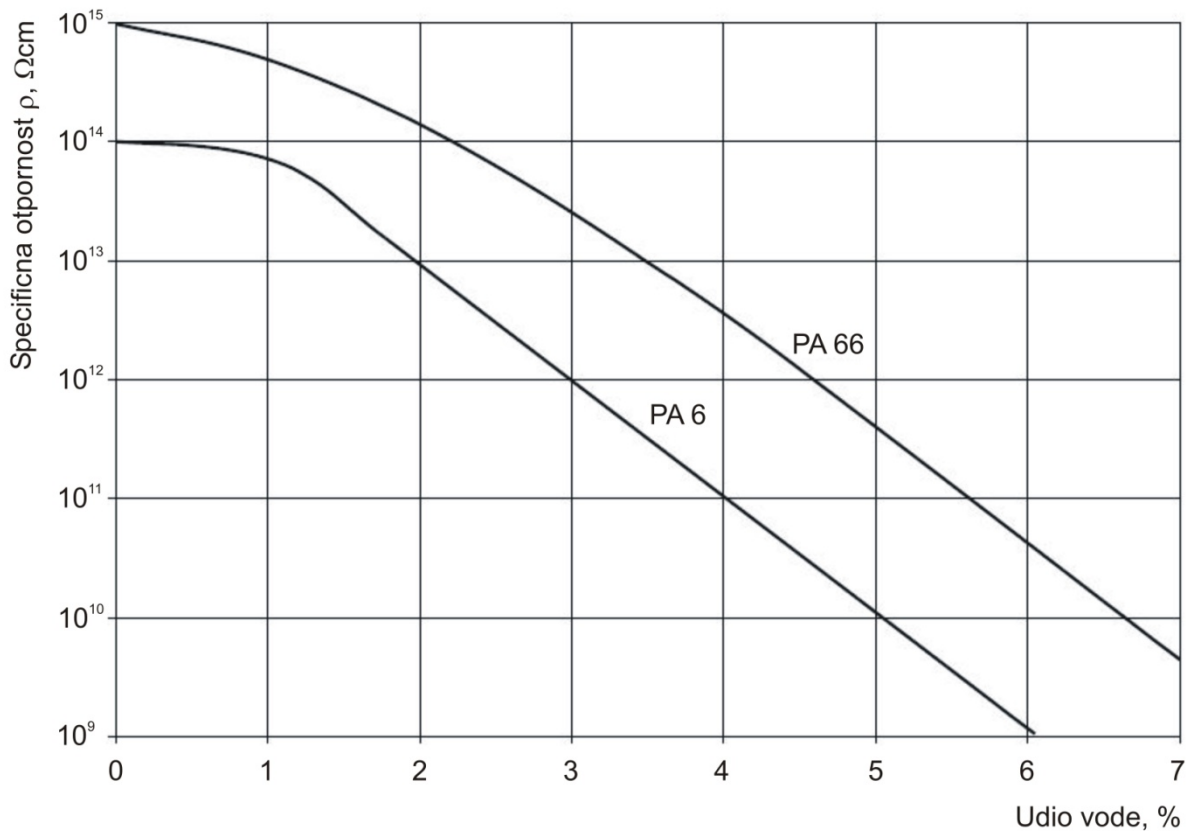
Slika 2.19. Promjene specifične otpornosti s vremenom nekih polimera [1]

Iznimno niske vrijednosti struje pri uobičajenim radnim naponima i visoke vrijednosti specifične otpornosti označavaju nedostatak dovoljnog broja nositelja naboja u polimerima za razliku od metala i u manjoj mjeri poluvodiča. Valentni elektroni u polimernoj molekuli (uz neke iznimke) su smješteni u kovalentnoj vezi između parova atoma. Slabe struje koje teku u slabim poljima proizlaze iz kretanja električki nabijenih čestica prisutnih kao strukturne pogreške i nečistoće. Koncentracija pogrešaka raste s povišenjem temperature, pri tome otpornost opada. Izloženost ionizacijskoj radijaciji i apsorpcija vode ili omekšavala također mogu dovesti do povećanja koncentracije nositelja naboja i popratnog povećanja provodnosti, tj. pada otpornosti (slika 2.11). [1]

Površina polimernih tijela često pokazuje drugačije vrijednosti otpornosti toku istosmjernje struje nego što pokazuje volumen tijela. Glavni razlog tome je postojanje površinskih nečistoća (npr. prašina i vlaga). *Površinska otpornost* određena je tokom struje između dviju elektroda koje su u kontaktu s jednom površinom tankog uzorka polimernog materijala. Na slici 2.20 prikazana je površinska otpornost različitih polimera kao funkcija masenog udjela punila. Slika 2.21 prikazuje utjecaj sadržaja vlage na specifičnu otpornost različitih poliamida. [2]



Slika 2.20. Površinska otpornost nekih polimera u ovisnosti o masenom udjelu punila [2]



Slika 2.21. Specifična otpornost poliamida PA6 i PA66 u ovisnosti o udjelu vlage [2]

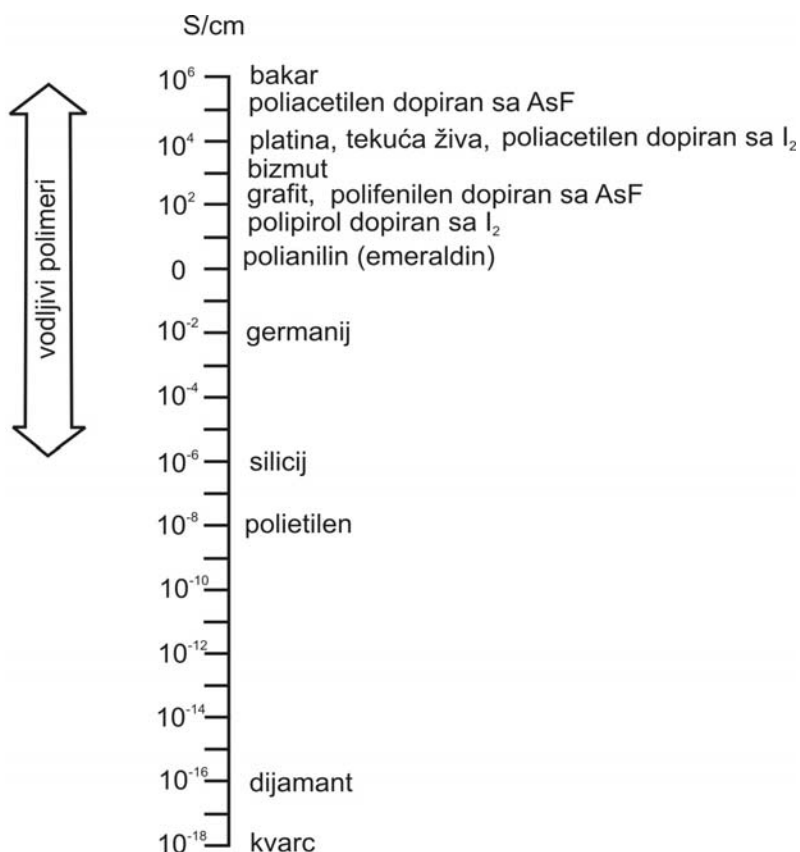
Nužno je spomenuti i utjecaj vlage na električna izolacijska svojstva polimera. Polimeri se mogu opet podijeliti u dvije skupine, oni koji ne apsorbiraju vodu i oni koji apsorbiraju. Neapsorbirajući materijali su pod malim utjecajem vlage, dok se izolacijska svojstva apsorbirajućih materijala ozbiljno pogoršavaju. Apsorbirajući materijali su općenito određeni polarni materijali koji su sposobni da stvore neku vrstu veze, vjerojatno vodikovu vezu, s vodom. Postoje tri razloga za loše djelovanje vode: [3]

- 1) Njena povišena električna provodnost snižava otpornost materijala.
- 2) Njena povišena dielektrična konstanta povišuje ukupnu vrijednost mješavine polimera i vode.
- 3) Njeno omekšavajuće djelovanje na neke polimere povišuje pokretljivost segmenata i povišuje dielektričnu konstantu samog polimera.

2.2.2. Fizikalni uzrok volumne provodnosti

Zbog svoje strukture, polimeri nisu sposobni provoditi ione. Međutim, iznimno slaba električna provodnost polimera na sobnoj temperaturi i njeno naglo povišenje pri povišenju temperature daju naznake da se ioni ipak kreću. Ioni se kreću iz razloga što tehnički polimeri uvijek sadrže određenu količinu niskomolekularnih sastojaka koji se ponašaju kao prijenosnici naboja. Ovo je difuzijski proces koji se odvija u smjeru polja i kroz polje. Ioni pobuđeni povišenjem temperature „skaču“ iz jedne praznine u drugu. U isto vrijeme, niža gustoća materijala ubrzava proces. Ionska provodnost uzrokuje nagli pad specifične otpornosti s upijanjem vlage. [2]

Polimeri s homopolarnom atomskom vezom, koja uzrokuje sparivanje elektrona, nemaju slobodnih elektrona i to je razlog zašto nisu sposobni provoditi električnu struju. Vodljivi polimeri omogućuju gibanje elektrona uzduž nakupina molekula. polimeri poput poli(fenil-vinila) (PPV), polianilina (PANI), te polipirola (PPY) pokazuju anomalno visoku električnu vodljivost. Provodnosti tih polimera mogu dostići one poluvodiča te time otvaraju razne mogućnosti primjene. Usporedba takvih polimera s drugim materijalima dana je na slici 2.22. [2]



Slika 2.22. Područje provodnosti vodljivih polimera u usporedbi s poznatim materijalima [5], [6]

Visoka provodnost grafita (koji je formulacija čistog ugljika) pokazuje da polimeri nisu isključivo izolatori (slika 2.15). Provodnost grafita proizlazi direktno iz kemijske i elektronske strukture. U čvrstom stanju atomi ugljika se nalaze u paralelno složenim slojevima. Između svakog sloja C atomi su spojeni u heksagonalne prstene kako bi stvorili neprekidnu mrežu primarnih kemijskih veza. Međutim, četvrtina svih valentnih elektrona u takvoj sjedinjenoj prstenastoj strukturi nije smještena između parova atoma nego su ti elektroni delokalizirani, većina kao kod metala, i omogućeno im je prenošenje struje. Provodnost grafita se u mnogo većoj mjeri odvija paralelno sa slojevima nego okomito na njih iz razloga što su delokalizacije bitno ograničene na individualne slojeve. Ugljična vlakna i druge formulacije polimernog ugljika s nezasićenim strukturama pokazuju sličnu visoku provodnost. [1]

Suprotno tome dijamant, koji je još jedna formulacija čistog ugljika, ali koji sadrži isključivo lokalizirane veze elektronskih parova, je dielektrik (izolator). Ugljikovodikov polimer poliacetilen ima nekoliko elektronskih delokalizacija uzduž lanca i poluvodič je s otpornošću oko $10^3 \Omega m$. [1]

Moguća uporaba električki vodljivih polimera u elektrotehničkoj industriji uključuje izradu fleksibilnih električnih vodiča malih gustoća, grijača malih dimenzija, antistatičke opreme, visokofrekvencijskih zaštita i kućišta. U poluvodičkoj tehnici, neke primjene uključuju poluvodičke elemente i solarne ćelije. U elektrokemijskoj tehnici primjenjuju se baterije s velikom gustoćom energije i snage, elektrode za elektrokemijske postupke i također elektrokromatski alati. [2]

Vodljivi polimeri se danas primjenjuju kao elektrode u baterijama i kondenzatorima, vodljive antistatičke presvlake na zvučnicima i drugoj elektroničkoj opremi. Ipak, najviše se nade polaže u stvaranje elektronike zasnovane na vodljivim polimerima umjesto siliciju. Prototipne diode, tranzistori i čipovi su već napravljeni. [7]

U *Phillips*-u su proizvedene prototipne LED-diode od plastike (nazvane *PolyLED*) koje posjeduju dobra svojstva: visoki kontrast i osvjetljenje pri niskom utrošku energije. *PolyLED* postiže osvjetljenje od 4 do 5 lumena po wattu što je tri puta više od standardnih LCD ekrana. To otvara mogućnost stvaranja savitljivih ekrana-folija, potpuno napravljenih od polimera, koji bi se mogli zarolati i spremati u džep. Za očekivati je, ipak, da će svoju prvu primjenu polimerne diode naći na ekranima digitalnih satova. Glavna mana *PolyLED*-a je njegov relativno kratak vijek trajanja, no danas se mnogo radi na njegovom produljenju. [7]

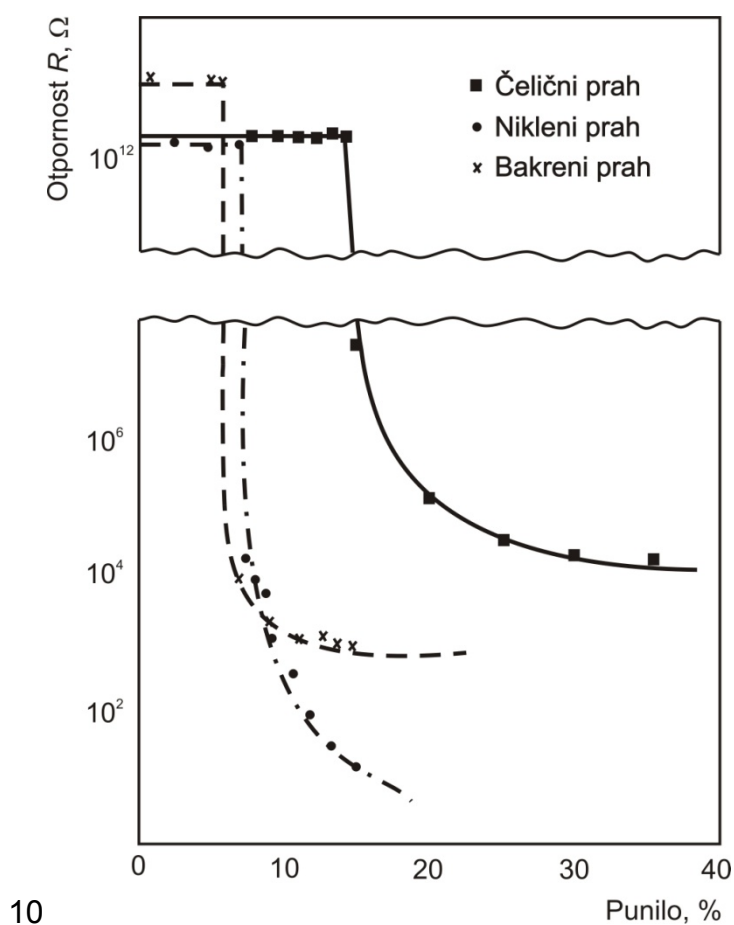
Proizvedeni su i prvi polimerski FET tranzistori i integrirani krugovi. U usporedbi sa silicijskim FET-ovima, polimerni pokazuju zanimljivu mješavinu dobrih i loših svojstava. Pokretljivost nosilaca naboja u polimernim poluvodičima je značajno niža nego u silicijskim, što znači dulje vrijeme odaziva, te stoga manju 'brzinu' čipa. No bitna je prednost polimernih čipova jednostavnost i mnogo manja cijena proizvodnje. Razlog je što silicijski vafer za čip mora biti monokristal, dok za polimerne čipove nema takvih zahtjeva. Kao i *PolyLED* polimerni čipovi su također savitljivi te imaju relativno kratak vijek trajanja. [7]

Proizvodnja polimernog čipa je slična proizvodnji silicijskog. Tanki sloj polimera se postiže *spin-coating* metodom: izlivanjem tekućeg polimera na brzo rotirajući disk. Kad se jedan sloj ohladi na isti se način nanosi slijedeći. Između nanošenja se fotolitografijom pomoću UV zračenja stvaraju željeni oblici vodljivih i nevodljivih

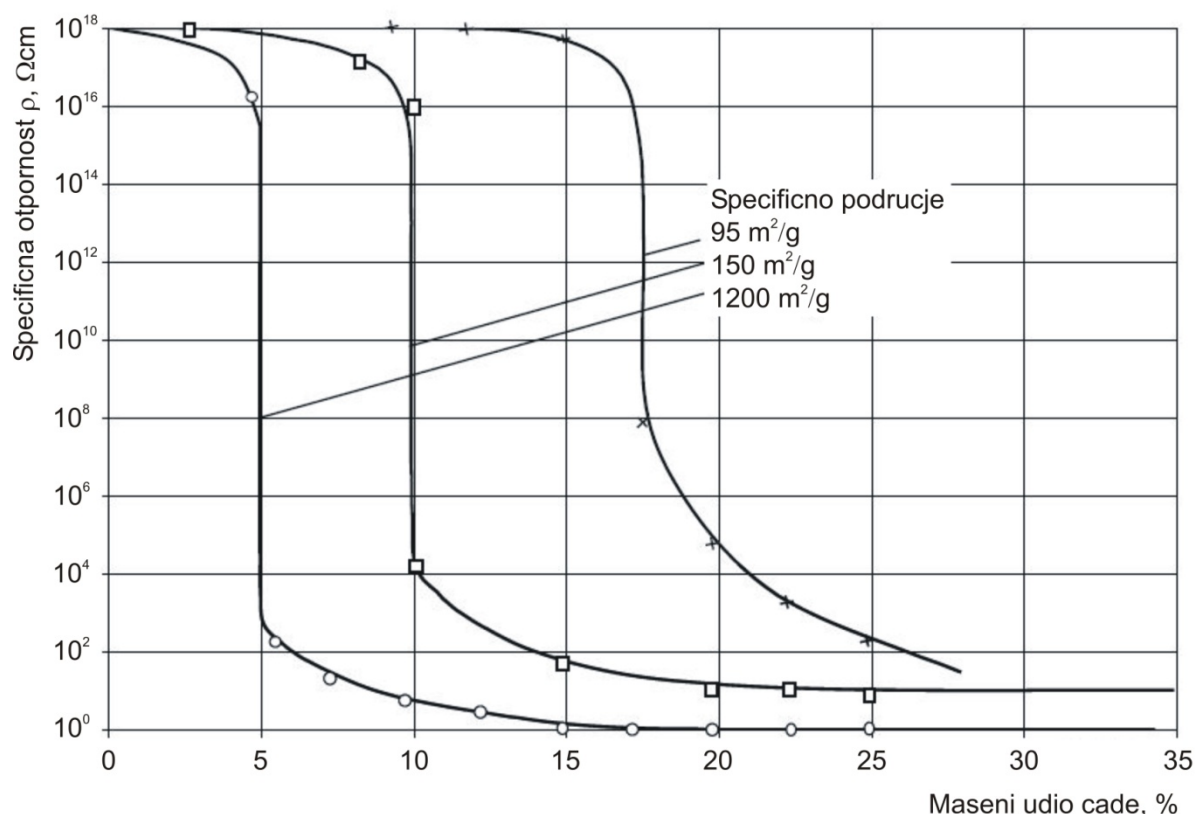
područja (UV zračenje pretvara vodljivi polimer u nevodljivi, tako da područja koja nisu pokrivena maskom postaju izolator). [7]

Zbog svoje sporosti polimerni se čipovi ne mogu koristiti u računalima, ali zbog svoje niske cijene moguće su primjene u područjima koja su za elektroniku dosad bila nedostupna. Jedan primjer je lijepljenje malih čipova sa antenama (također od polimera) na robu u robnim kućama. Prikladnim uređajem bi bilo moguće u trenu očitati svu robu na blagajni. [7]

Slika 2.23 prikazuje otpornost epoksidne smole ispunjene metalnim prahovima, a slika 2.24 specifičnu otpornost polipropilena ispunjenog čađom. Na slici 2.23 može se primijetiti da granična specifična koncentracija za epoksidni sustav ispunjen bakrenim i niklenim prahom iznosi oko 7 %, dok za sustav ispunjen čeličnim prahom iznosi oko 15 %. Sličan utjecaj je vidljiv i kod polipropilena ispunjenog čađom. [2]



Slika 2.23. Otpornost epoksidne smole ispunjene metalnim prahovima [2]



Slika 2.24. Specifična otpornost polipropilena ispunjenog čađom [2]

2.3. Problemi kod primjene

2.3.1. Električni i toplinski kvar

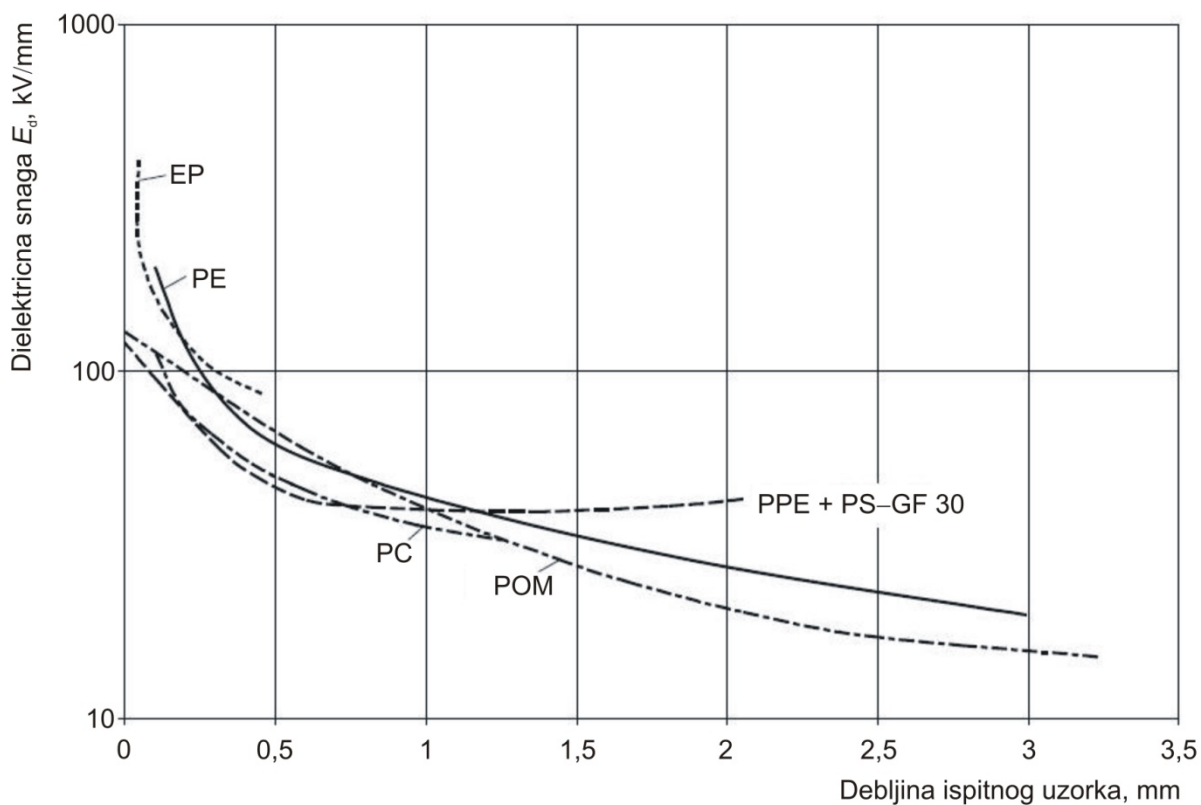
Izolacijska svojstva bilo kojeg dielektrika slabe u dovoljno jakom električnom polju. Međutim, *dielektrična* (ili *električna*) *snaga* može iznositi i do 1000 MV/m. Gornja granica dielektrične snage određena je ionizacijskom energijom elektrona u kovalentnim vezama unutar primarne polimerne strukture. Električni ili *unutarnji kvar* javlja se isključivo kada se osjetan broj elektrona odvoji od matične molekule i ubrzava u električnom polju kako bi izazvali sekundarnu ionizaciju ili *avalanching*. Kvar ove vrste teče iznimno brzo i napon kvara u velikoj mjeri ne ovisi o temperaturi. [1]

Dielektrični kvar se može dogoditi pri nižim snagama električnog polja iz nekoliko razloga. Ukoliko se energija rasuta u dielektriku ne izgubi u okruženju povišenje temperature može dovesti do *toplinskog kvara*. Napon kvara u ovom slučaju ovisi o toplinskom gubitku, i otuda o geometriji uzorka i okolišnoj temperaturi. U nekim polimerima (npr. PE iznad 50 °C) kod djelovanja jakih električnih polja dolazi do jakih

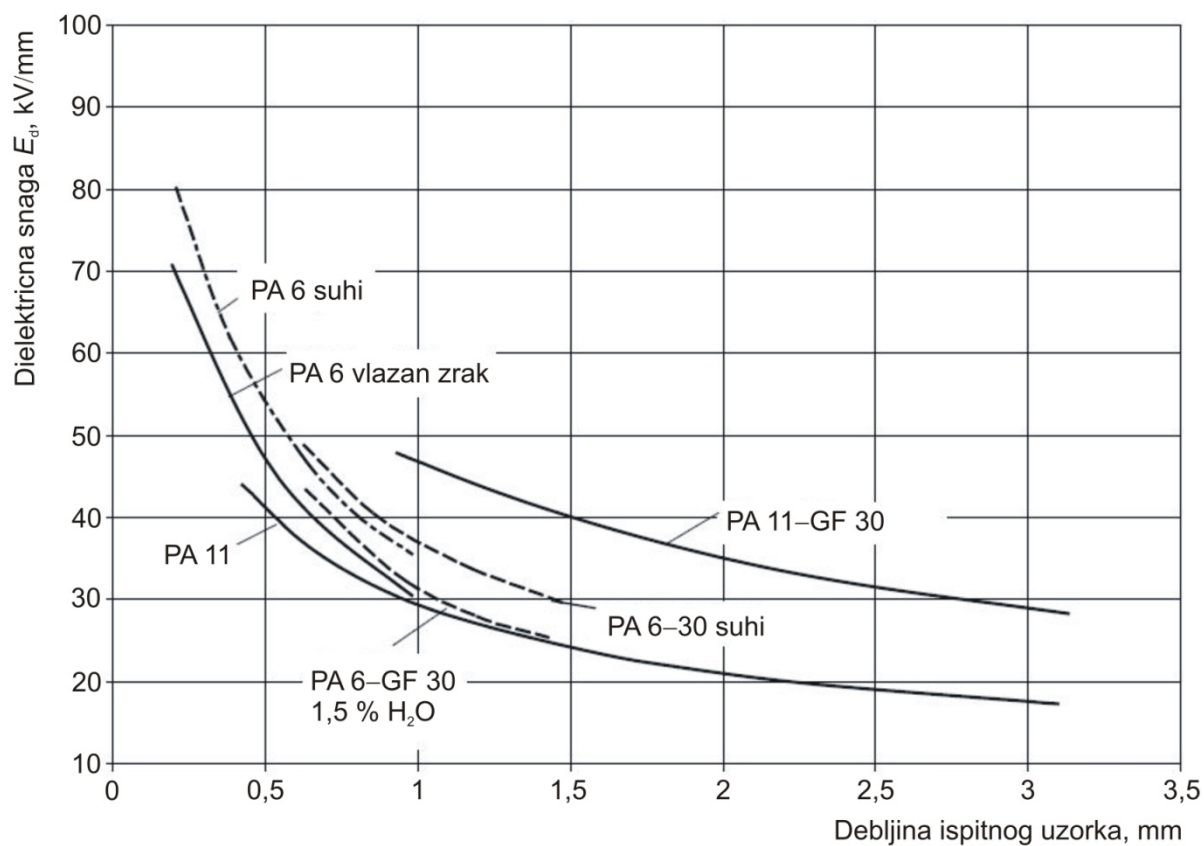
sabijanja, te tako do mehaničkog kolapsa. Površinske nečistoće (npr. prašina i vlaga) mogu dovesti do lokalnih kvarova zbog *tracking*-a. Tracking je vrsta pogreške kod koje se stvaraju provodljivi ugljični putovi poprečno na površinu zbog lokaliziranih piroliza² polimera. Polimerni materijali uvelike se razlikuju prema svojoj sklonosti da popuste zbog tracking-a. PTFE i PE/PP elastomer (EPM) imaju posebno dobru otpornost na tracking. Suprotno tome, izboj iz elektrode kroz zrak ili podtlak prema površini polimera može uzrokovati eroziju materijala; ako čvrsti polimer sadrži praznine (sinterirani granulirani PTFE) takva izbojna erozija može prodrijeti kroz materijal, i tako značajno sniziti dielektričnu snagu. [1]

Budući da električni kvar izolacije može uzrokovati kvar električnih komponenti ili čak ugroziti zdravlje ljudi koji rukuju tom komponentom, nužno je poduzeti mjere kako bi se spriječio. Stoga je potrebno znati kritično opterećenje koje materijal može podnijeti kako bi se mogla izraditi izolacija primjerena za dugotrajnu primjenu i s velikim faktorom sigurnosti. Iz već navedenih svojstava, poznato je da otpornost na električni kvar ili dielektrična snaga mora ovisiti o vremenu, temperaturi, stanju materijala, razini opterećenja pri uporabi i frekvenciji. Nadalje je u ovisnosti o obliku elektrode i debljini ispitnih uzoraka što je prikazano na slikama 2.25 i 2.26 koje predstavljaju dielektričnu snagu raznih polimera kao funkciju debljine ispitnih uzoraka. Međutim, u primjeni je važno da se nikada ne dostignu gornje granice izmjerene u laboratoriju na ispitnim uzorcima. Pravilo postavljeno na temelju posljedaka iz prakse kaže da se za dugotrajna opterećenja uzimaju u obzir vrijednosti od tek 10 % od kratkotrajnih vrijednosti dobivenih u laboratoriju. Slike 2.27 - 2.29 prikazuju dielektričnu snagu kao funkciju vremena opterećenja za nekoliko polimera. Slika 2.30 prikazuje napredovanje dielektričnog proboja kroz vrijeme, počevši s dielektričnim, zatim toplinskim probojem i erozijom. [2]

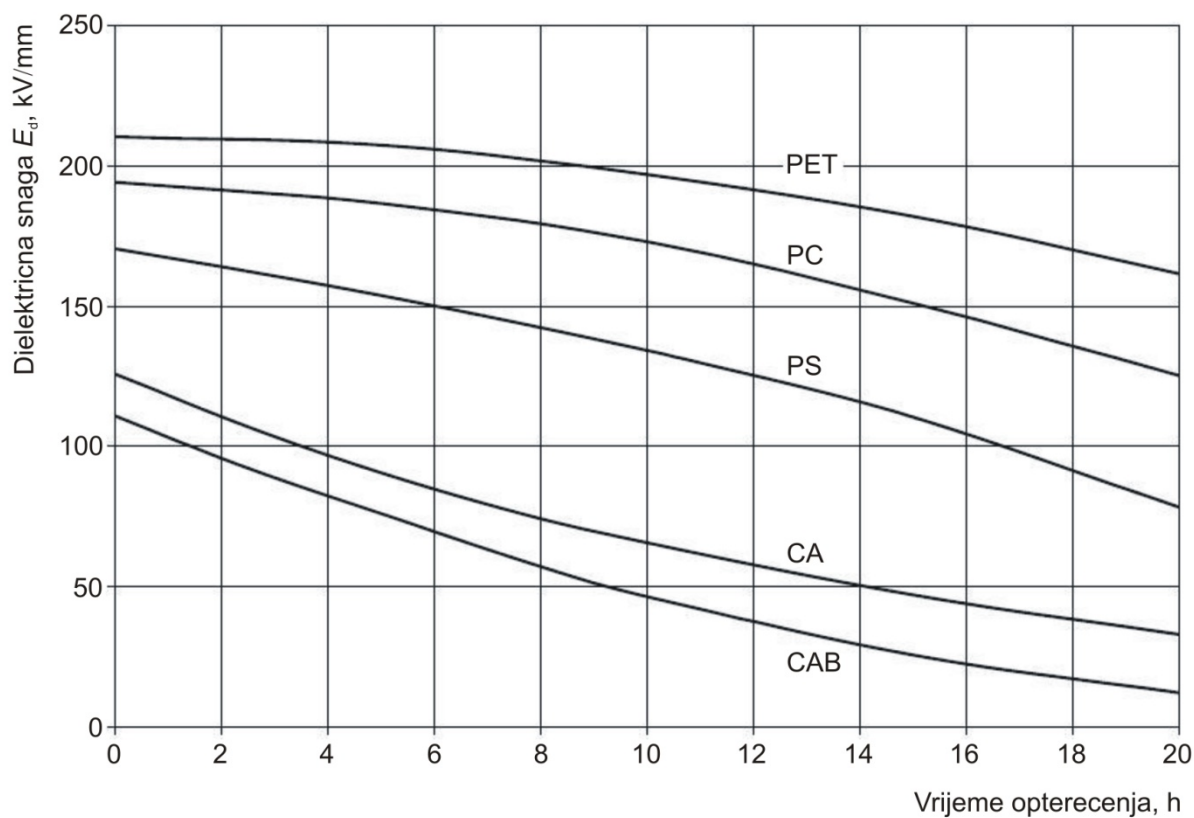
² Piroliza je postupak kemijske razgradnje kondenzirane tvari uslijed grijanja.



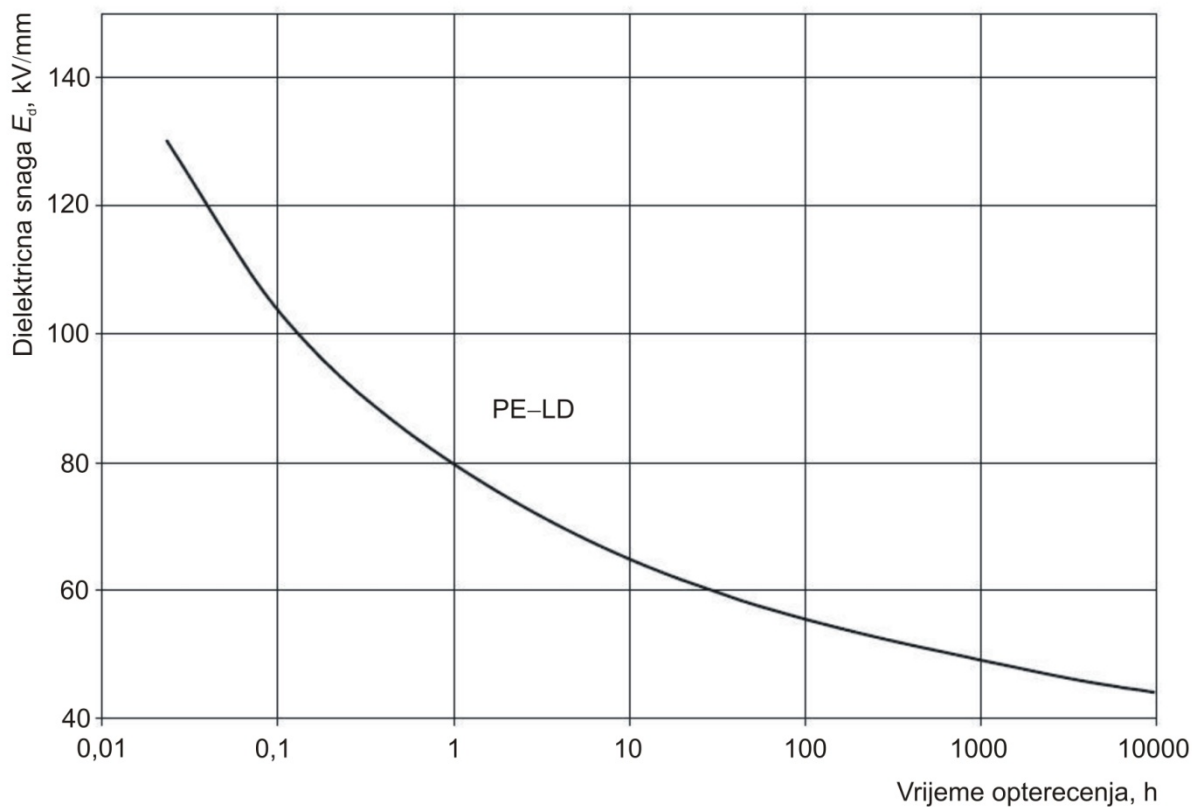
Slika 2.25. Dielektrična snaga različitih polimernih materijala kao funkcija debljine ispitnih uzoraka [2]



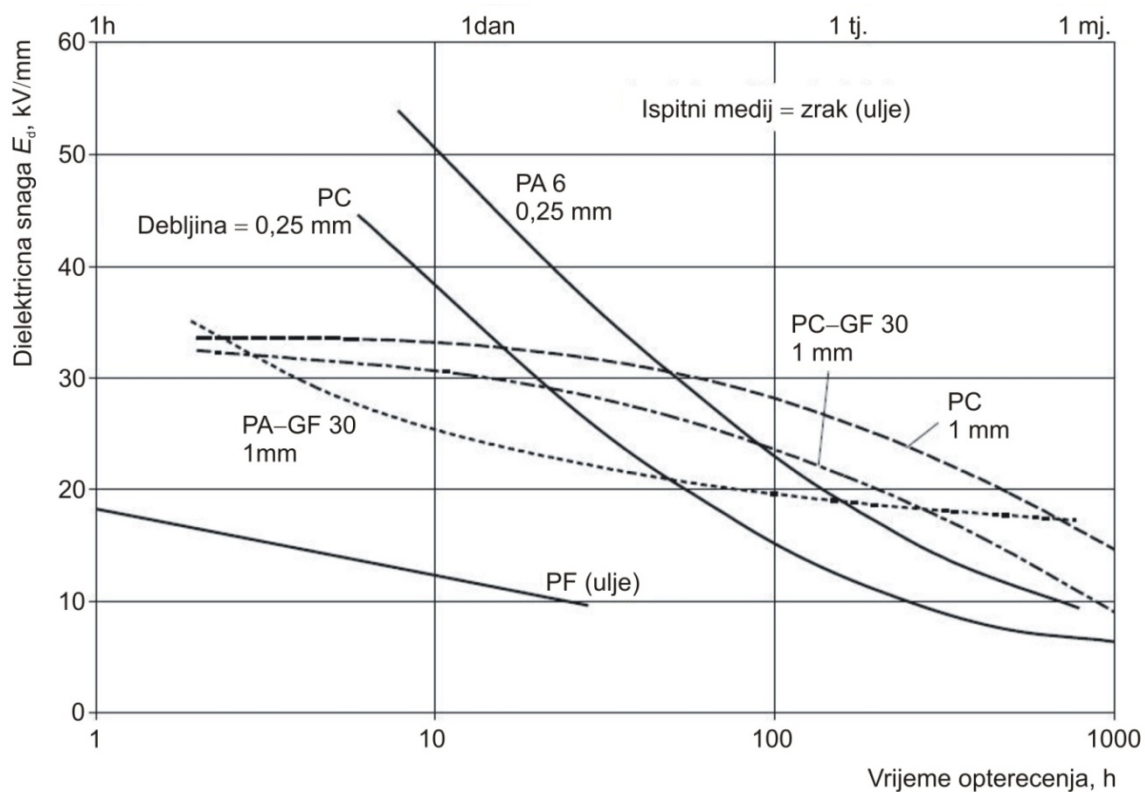
Slika 2.26. Dielektrična snaga različitih poliamida kao funkcija debljine ispitnih uzoraka [2]



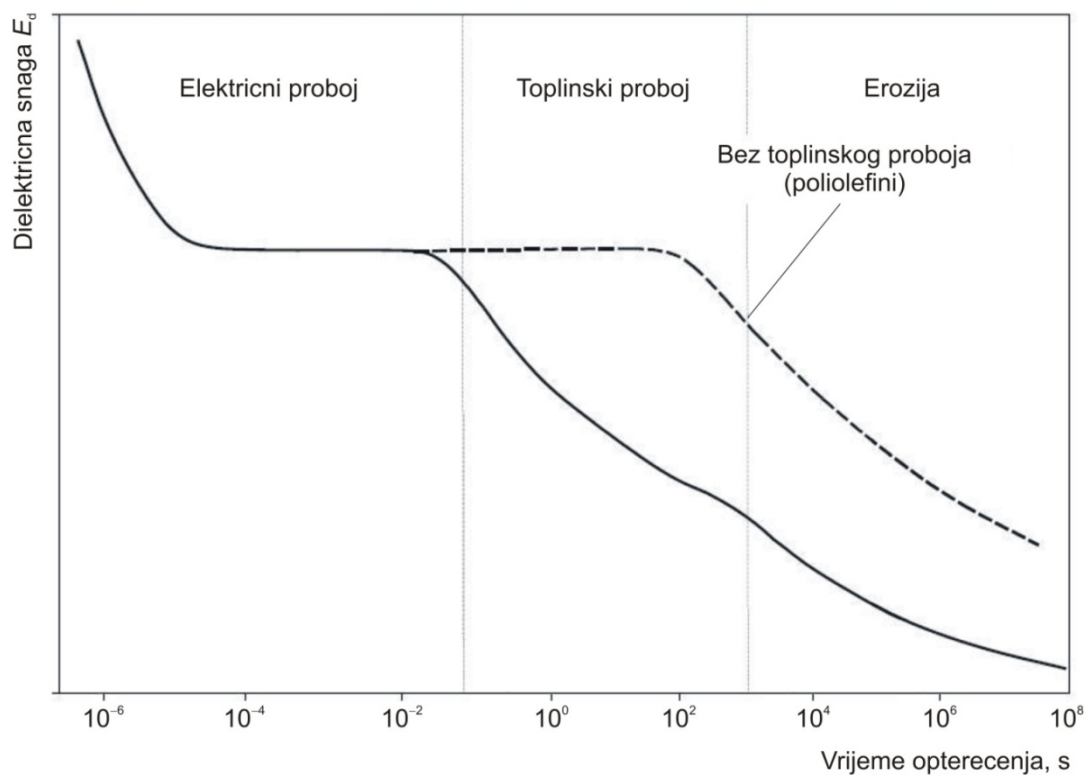
Slika 2.27. Dielektrična snaga različitih polimera u ovisnosti o vremenu opterećenja [2]



Slika 2.28. Dielektrična snaga polietilena niske gustoće (PE-LD) u ovisnosti o vremenu opterećenja [2]

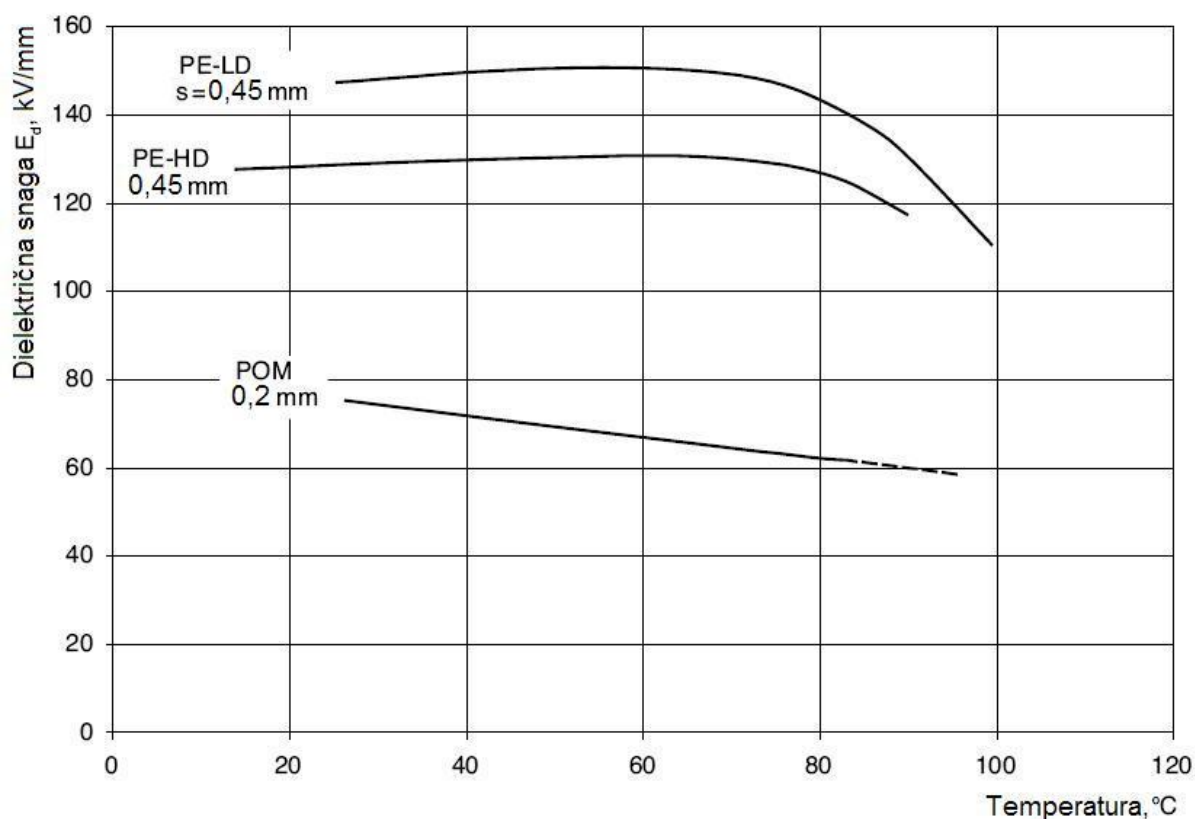


Slika 2.29. Dielektrična snaga različitih polimernih materijala u ovisnosti o vremenu opterećenja [2]

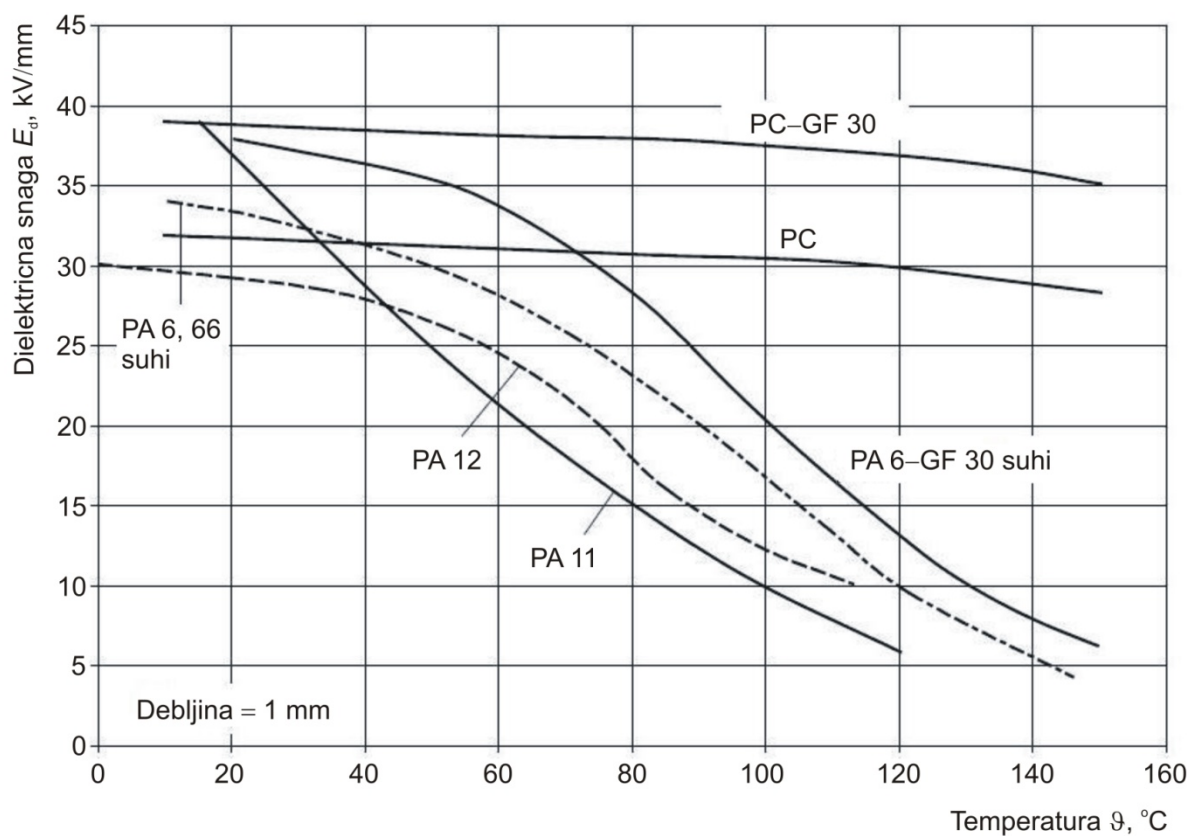


Slika 2.30. Tijek opadanja dielektrične snage s vremenom [2]

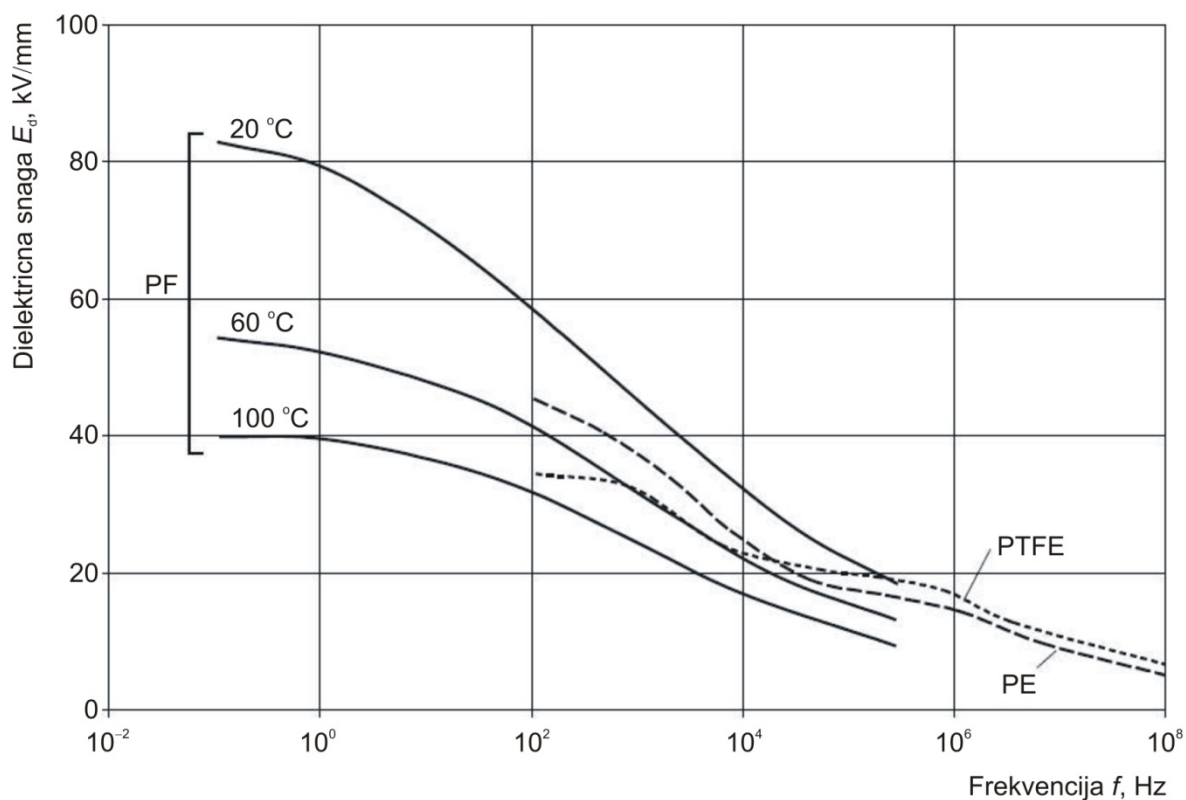
Temperatura i frekvencija također značajno utječu na dielektričnu snagu polimera. Slike 2.31 i 2.32 prikazuju učinak temperature na dielektričnu snagu različitih polimernih materijala, dok slika 2.33 prezentira dielektričnu snagu kao funkciju frekvencije. Slika 2.34 prikazuje kombinirani učinak frekvencije i temperature na dielektričnu snagu papira od fenol-formaldehidne smole (PF). Kao i na druga svojstva, dodaci (npr. omekšavala) mogu značajno utjecati na dielektričnu snagu polimernih folija, što je prikazano na slikama 2.35 i 2.36 za omekšani PVC s udjelom omekšavala od 25 % i 35 %. [2]



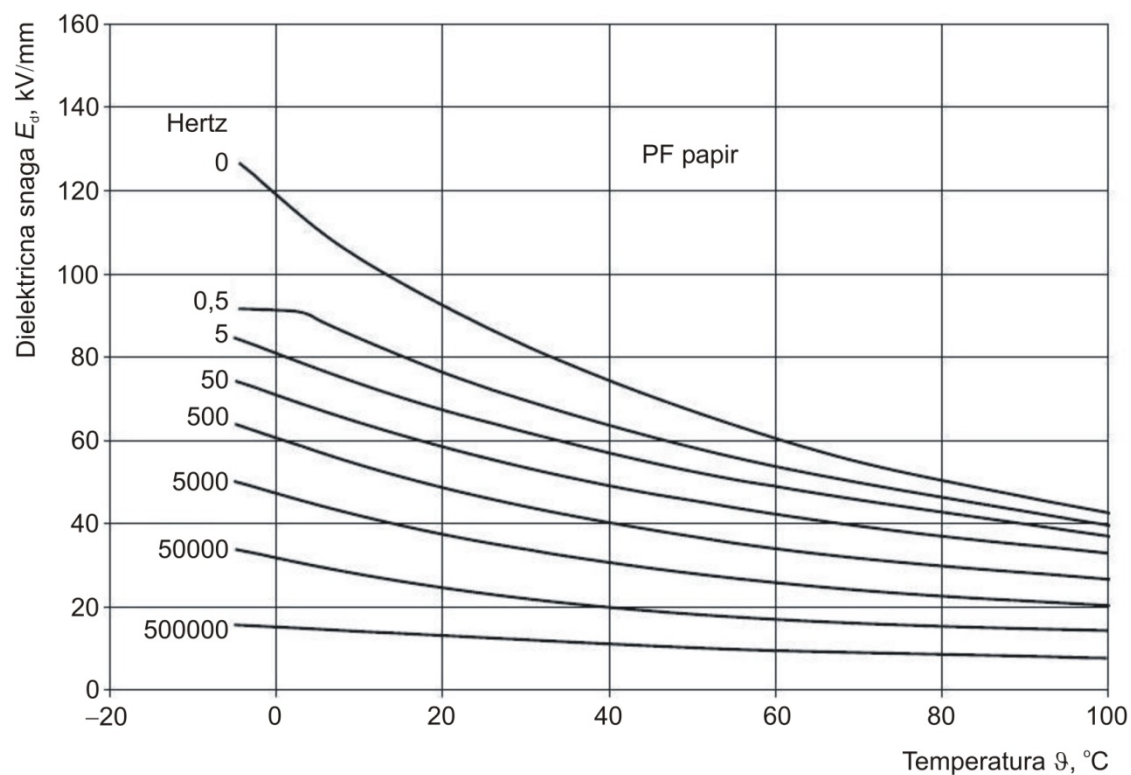
Slika 2.31. Dielektrična snaga PE i poli(oksimetilena) (POM) u ovisnosti o temperaturi [2]



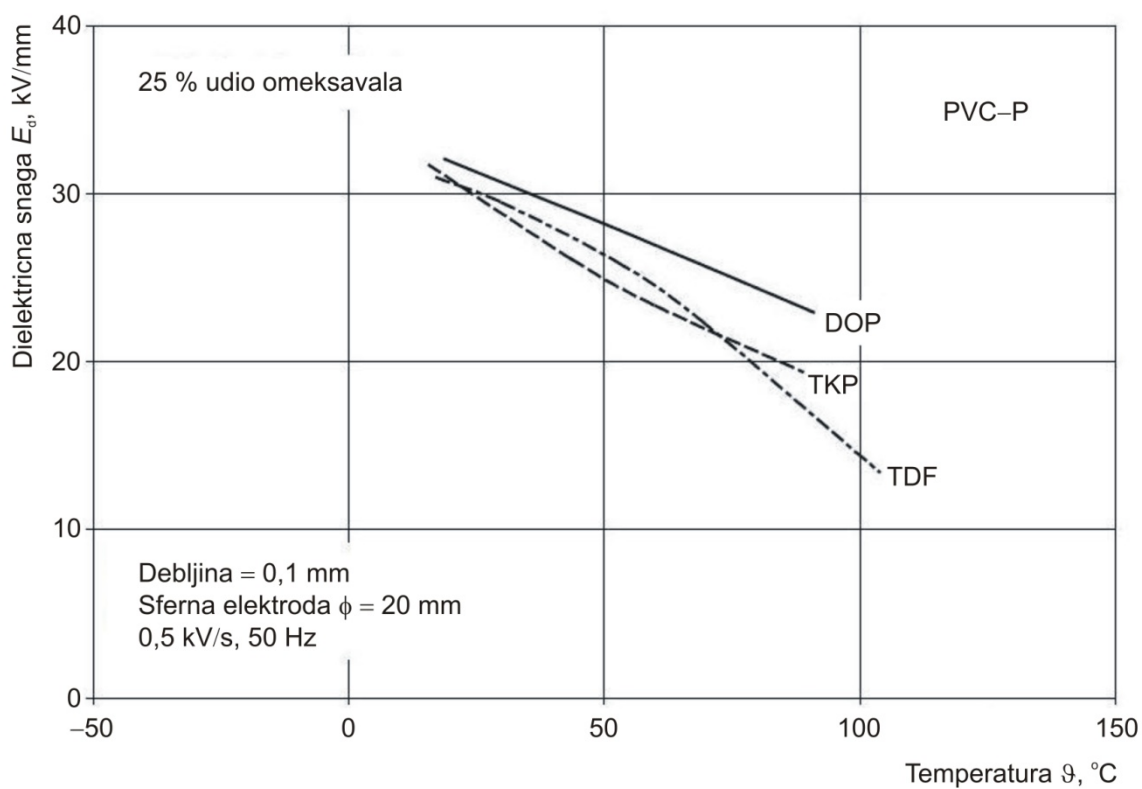
Slika 2.32. Dielektrična snaga odabranih polimernih materijala u ovisnosti o temperaturi [2]



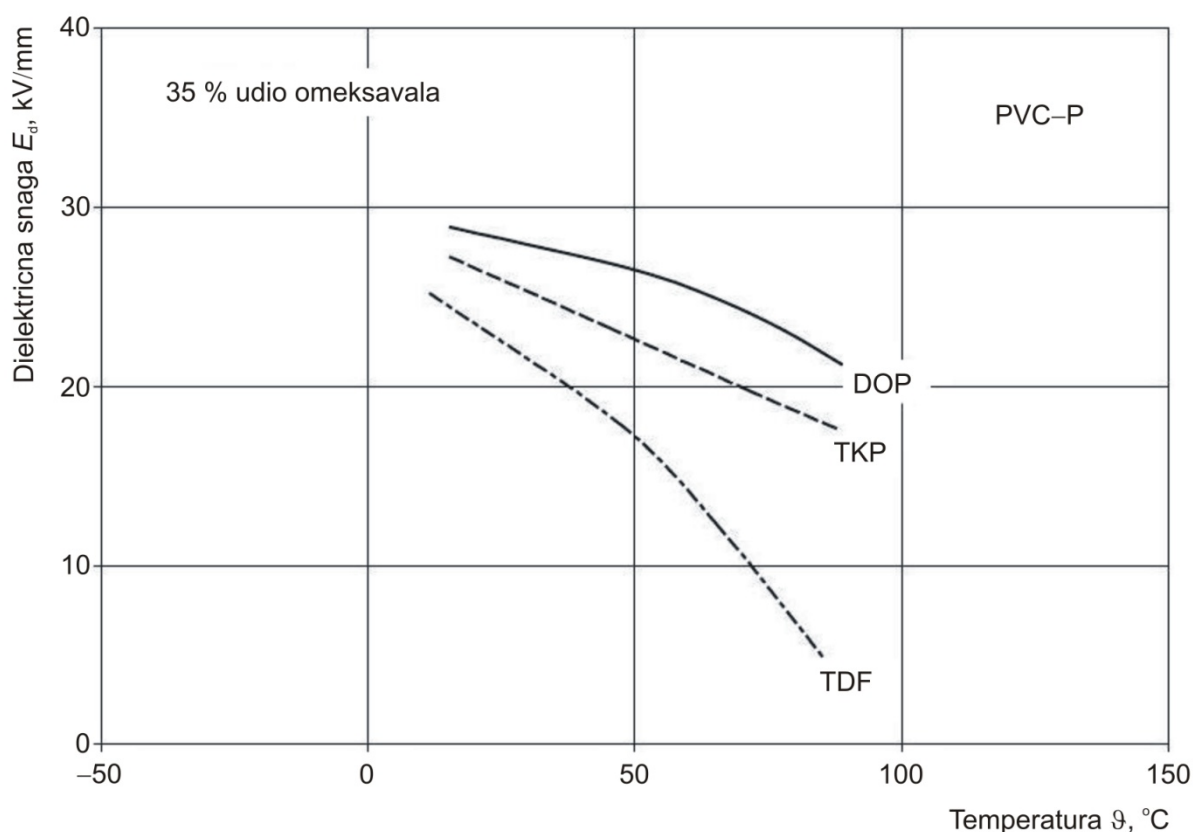
Slika 2.33. Dielektrična snaga odabranih polimera u ovisnosti o temperaturi [2]



Slika 2.34. Dielektrična snaga PF papira, mjerena na različitim frekvencijama, u ovisnosti o temperaturi [2]

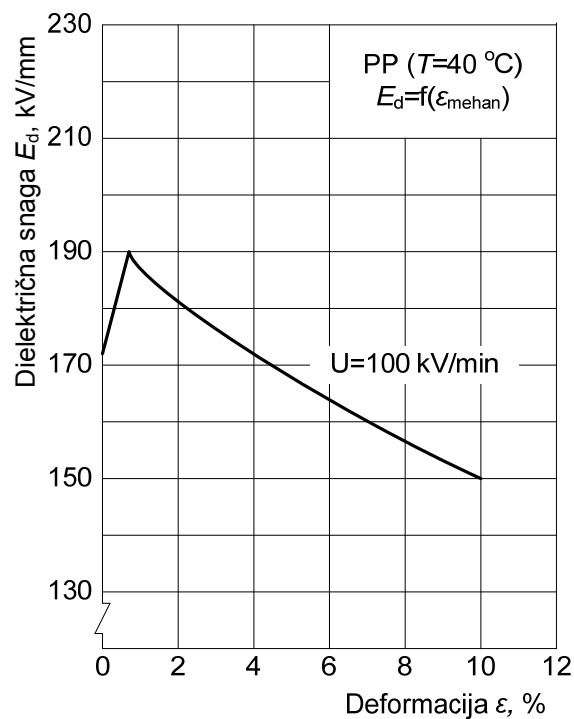


Slika 2.35. Dielektrična snaga za omekšani PVC, s udjelom različitih omekšavala od 25 %, u ovisnosti o temperaturi [2]

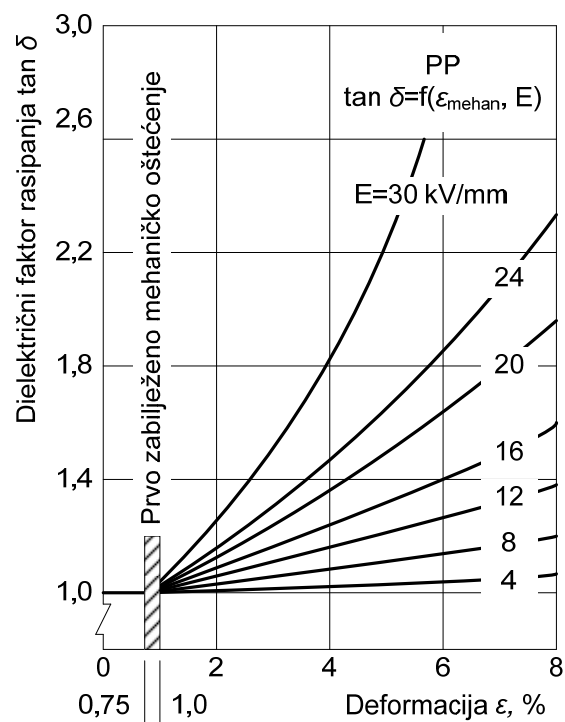


Slika 2.36. Dielektrična snaga za omekšani PVC, s udjelom različitih omekšavala od 35 %, u ovisnosti o temperaturi [2]

Eksperimentalni dokazi ukazuju na opadanje dielektrične snage sa stvaranjem mikropukotina u ispitnom uzorku pod djelovanjem deformacije i nastavlja s opadanjem s povećanjem deformacije (slika 2.37). S druge strane, slika 2.38 prikazuje kako se dielektrični faktor rasipanja, $\tan \delta$, povećava s deformacijom. Stoga, to može lako odrediti početak stvaranja mikropukotina uočavanjem početne točke promjene kod $\tan \delta$. Poznato je također da amorfni polimeri imaju dobro svojstvo otpornosti na električni kvar za razliku od djelomično kristalnih polimera. Kristalasti polimeri su osjetljiviji na električni kvar zbog poremećaja uzduž međusferulitnih granica. Dugotrajni poremećaji kristalastih polimera se povezuje ili s pojavljivanjem pukotina u obliku grančica (e. *treeing*) ili se javljaju kao toplinski kvar, u izolaciji uslijed izgaranja. Općenito, s povišenjem temperature i frekvencije dielektrična snaga neprestano opada. Izolacijski materijali (većinom PE-LD) su posebno čisti i sadrže naponske stabilizatore. Ti stabilizatori su niskomolekulski ciklički aromatski ugljikovodici. Oni vjerojatno difuzijom ulaze u male nesavršenosti ili pogreške, ispunjavaju prazan prostor i na taj način štite materijal od poremećaja. Tablica 2.5 daje dielektričnu snagu i otpornost za odabrane polimere. [2]



Slika 2.37. Opadanje dielektrične snage PP filmova s povećanjem deformacije [2]



Slika 2.38. Povećanje dielektričnog rasipanja s povećanjem deformacije u PP folijama [2]

Tablica 2.5. Dielektrična snaga i otpornost različitih polimera [2]

Polimer	Dielektrična snaga, MV/m	Otpornost, Ω m
ABS	25	10^{14}
Akril	11	10^{13}
CA	11	10^9
CAB	10	10^9
Epoksidna smola	16	10^{13}
Modificirani PPE	22	10^{15}
PA 66	8	10^{13}
PA 66 + 30 % GF	15	10^{12}
PEEK	19	10^{14}
PET	17	10^{13}
PET + 36 % GF	50	10^{14}
PF (ispunjen mineralima)	12	10^9
PC	23	10^{15}
PE-HD	27	10^{14}
PE-LD	22	10^{15}
POM (homopolimer)	20	10^{13}
POM (kopolimer)akril	20	10^{13}
PP	28	10^{15}
PS	20	10^{14}
PTFE	45	10^{16}
PVC-U	14	10^{12}
PVC-P	30	10^{11}
SAN	25	10^{14}

2.3.2. Elektrostatski naboj

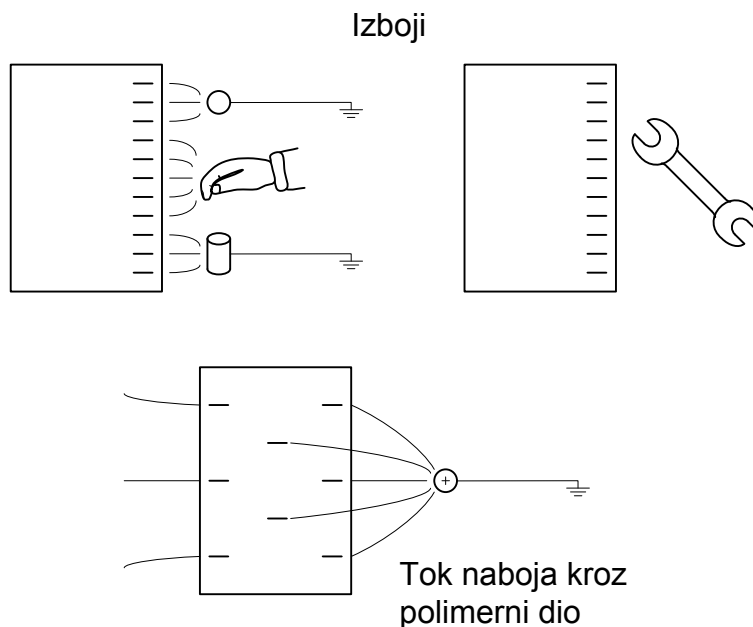
Potrebno je spomenuti statičku elektrifikaciju ili triboelektrično nabijanje polimera kontaktom ili trenjem. Visoka otpornost polimera omogućava da se u njima akumulira velika količina elektrostatskog naboja. To svojstvo može uzrokovati teške posljedice, pogotovo u tekstilnoj industriji i primjeni. Istraživanja o ovisnosti triboelektričnog nabijanja o polimernoj strukturi su u početnim fazama, međutim tablica 2.6 prikazuje triboelektričnu podjelu materijala prema predznaku elektrostatskog naboja ostvarenog kontaktom između parova različitih polimera. *Antistatske* formulacije polimera imaju reduciranu otpornost što uzrokuje rasipanje elektrostatskog naboja zbog gubitaka struje. [1]

Tablica 2.6. Triboelektrična podjela različitih materijala [1]

Triboelektrična podjela	
Pozitivan kraj	Vuna
	PA
	Celuloza
	Pamuk
	Svila
	CA
	PMMA
	PVAL
	PET
	PAN
	PVC
	PVDC
	PE
Negativan kraj	PTFE

Elektrostatski naboj je često rezultat izvrsnih izolacijskih svojstava polimera - vrlo visoka površinska otpornost i otpornost na tečenje struje. Budući da su polimeri loši vodiči, premještanje naboja tijela koja se taru (koje nastaje s mehaničkim trenjem) ne može se izjednačiti. Ova premještanja naboja nastaju od viška elektrona na jednoj površini i manjka elektrona na drugoj. Elektroni se nabijaju pozitivno ili negativno sve do nekoliko stotina volta. Oni oslobađaju svoj površinski naboj isključivo kada dođu u dodir s nekim drugim provodljivim tijelom ili tijelom koje je suprotno nabijeno. Često se oslobađanje naboja (izboj) događa bez kontakta, izbijanjem naboja kroz zrak u blizinu - provodljivim ili suprotno nabijenim tijelom, kako je prikazano na slici 2.39. Struje ovakvih poremećaja su slabe. Primjerice, nema opasnosti za čovjeka ako

pretrpi električni šok uzrokovan nabojem nastalim trenjem sintetskih pokrivača. Međutim, postoji opasnost od eksplozije u slučaju da iskre zapale gorive tekućine ili goriva. [2]



Slika 2.39. Elektrostatski naboji u polimernim materijalima [2]

Kako je otpornost na tečenje struje u zraku uglavnom oko $10^9 \Omega\text{cm}$, naboji i iskrenje isključivo se javljaju kada polimer ima otpornost na tečenje struje $> 10^9$ do $10^{10} \Omega\text{cm}$. Drugo djelovanje elektrostatskog naboja je privlačenje čestica prašine na površine polimera. Elektrostatski naboji se mogu reducirati ili spriječiti na sljedeće načine: [2]

- 1) Snižanjem otpornosti tečenja struje na vrijednost $10^9 \Omega\text{cm}$, npr. uporabom punila za povišenje provodnosti (grafit),
- 2) Stvaranjem provodljivih površina uporabom higroskopnih punila koja su nekompatibilna s polimerom i površinom. Također se može postići miješanjem higroskopnih materijala, kao što su jake otopine sapuna. U oba slučaja, voda apsorbirana iz zraka se ponaša kao provodljivi sloj. Potrebno je naglasiti da ovakvom obradom gube svoje djelovanje s vremenom,
- 3) Snižanjem otpornosti zraka tako da se zrak ionizira oslobađanjem naboja ili radioaktivnom radijacijom.

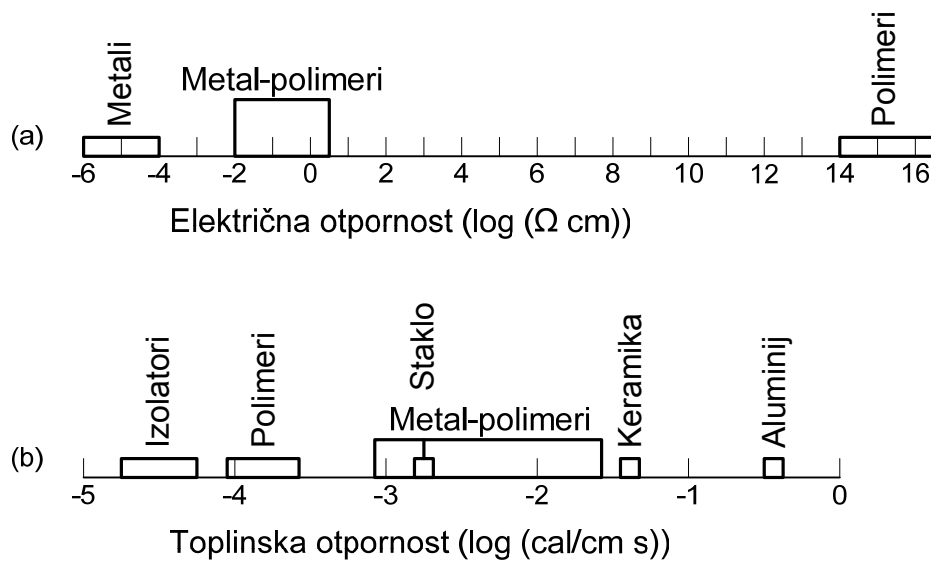
2.3.3. Elektret

Elektret (e. *electret*) je dielektrični materijal koji ima kvazi-električni naboj ili stalnu dipolnu polarizaciju. Elektret generira unutarnje i vanjsko električno polje, te je elektrostatski ekvivalent stalnog magneta. Elektret je čvrsto dielektrično tijelo koje je izloženo stalnoj dielektričnoj polarizaciji. Može se izraditi iz nekih polimera kada se očvršćuju pod djelovanjem električnog polja, tj. kada su "bombardirani" elektronima, ili ponekad kroz postupke mehaničkog oblikovanja. Primjene uključuju filmove za kondenzatore (poliester, polikarbonat ili fluoropolimeri). [2]

Zagrijani polimeri koji su polarizirani u vrlo jakom električnom polju i zatim hlađeni mogu zadržati svoja polarizacijska svojstva na neograničeno vrijeme. Takav polarizirani dielektrik je elektrostatski "oponašatelj" magneta, poznat kao elektret. Polimerni elektreti mogu se napraviti sa snagama u polju od 30 kV/cm, takvi pokazuju male gubitke snage tijekom razdoblja od nekoliko godina. Elektreti koji su stabilni na duže vrijeme i koji prenose mrežni električni naboj mogu se izraditi od odgovarajućih polimernih materijala tako da se na jednu stranu postavi metalna folija. Takvi elektreti s folijom se koriste u npr. mikrofonima. [1]

2.3.4. Elektromagnetna interferentna zaštita (e. *EMI Shielding*) [2]

Budući da se uvijek susreće djelovanje interferencije polja, oprema osjetljiva na signal (npr. računala) ne može raditi u polimernim kućištima. Zato takva kućišta moraju imati funkciju Faradayevih štitova. Poželjno je korištenje višeslojne strukture - najjednostavnije rješenje je uporaba metalnog sloja. Slika 2.40 prikazuje podjelu nekoliko materijala prema razini otpornosti. Potrebno je da materijal ima najmanju otpornost od $10^2 \Omega\text{cm}$ da bi zadovoljio zaštitnu svrhu. Uporabom ugljičnih vlakana ili nitriranih ugljičnih vlakana postižu se najbolja zaštitna svojstva.



Slika 2.40. Usporedba vodljivih polimera s ostalim materijalima: (a) Usporedba električne otpornosti metal-polimera s otpornosti metala i polimera (b) Usporedba toplinske otpornosti metal-polimera s ostalim materijalima [2]

3. Zaključak

U radu su opisana električna svojstva polimera, počevši od dielektrične konstante, zatim dielektrični faktor rasipanja, dielektrična polarizacija, električni i toplinski gubici u dielektriku. Također je opisano svojstvo električne provodnosti kao i problemi kod primjene.

Najčešće korišteno električno svojstvo polimera je dielektrična konstanta. Vrijednosti dielektrične konstante uvelike su određene prirodom i rasporedom veza u primarnoj strukturi.

Faktori rasipanja polarnih polimernih materijala su općenito mnogo viši nego kod nepolarnih polimera, a mijenja se s temperaturom i frekvencijom kao i većina električnih svojstava.

Dielektrični gubici predstavljaju gubitke energije koji se u materijalu pod utjecajem polja pretvaraju u toplinu, te povišuju temperaturu materijala. Da bi se moglo procijeniti da li je materijal pogodan za odgovarajuću primjenu, potrebno je poznavati svojstva materijala i moći izračunati stvarne električne gubitke.

Amorfni polimeri imaju dobro svojstvo otpornosti na električni kvar za razliku od djelomično kristalnih polimera i kristalastih polimera. S povišenjem temperature i frekvencije dielektrična snaga neprestano opada, također ovisi i o vremenu, stanju materijala i razini opterećenja pri uporabi.

Električne vodljivosti pojedinih vrsta materijala se razlikuju u redovima veličine. Za razliku od metala, uobičajeni polimeri su slabi vodiči električne struje. Razlog je u njihovoj kemijskoj strukturi. No postoje iznimke čije provodnosti dostižu one poluvodiča te otvaraju razne mogućnosti primjene.

Danas je elektrotehnička i elektronička industrija nezamisliva bez primjene polimernih materijala zbog njihovih vrlo dobrih izolacijskih i dielektričnih svojstava.

4. Literatura

1. Hall, Christopher: *Polymer Materials*, A Halsted Press Book, New York, 1990.
2. Osswald, Baur, Brinkmann, Oberbach, Schmachtenberg: *International Plastics Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 2006.
3. Braydson, J.A.: *Plastics Materials*, Butterworths, 1989.
4. http://www.fer.hr/download/repository/VJEZBA_6.pdf, 20.06.2009.
5. Pratt, C.: Applications of conducting polymers,
<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/applcp.htm>, 20.06.2009.
6. Duić, Lj.: Vodljivi polimeri, *Polimeri* 13(1992), 1-94
7. http://www.phy.hr/~dbabic/vodljivi_polimeri_Juric_2002.pdf, 20.06.2009